

Załącznik nr 3A

AUTOREFERAT

dr Anna Synak

Uniwersytet Gdański

Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki

Instytut Fizyki Doświadczalnej

Zakład Biomateriałów i Fizyki Medycznej

Wita Stwosza 57, 80-952 Gdańsk

AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko

ANNA SYNAK

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne – z podaniem podmiotu nadającego stopień, roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

- doktor nauk fizycznych w zakresie fizyka
Rada Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego, 2007 r.
tytuł rozprawy doktorskiej: *Migracja elektronowej energii wzbudzenia w jednoosiowo zorientowanych polimerach*
promotor: prof. dr hab. P. Bojarski
- dyplom ukończenia Podyplomowego Studium Podstaw Informatyki, 2007 r.
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki
Uniwersytet Gdański
- magister edukacji w zakresie fizyki z matematyką
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego, 2001 r.
tytuł pracy magisterskiej: *Niektóre własności fotofizyczne Akrylodanu i Badanu*
promotor: prof. dr hab. Piotr Bojarski

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych lub artystycznych.

- adiunkt naukowo-dydaktyczny (od 3.03.2010 r.)
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki
Uniwersytet Gdański
- adiunkt naukowy (02.06.2008 – 30.11.2009 r.)
stypendium Marii Skłodowskiej-Curie w ramach VII Programu Ramowego UE
University of Castilla La Mancha
Toledo, Hiszpania

4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.). Omówienie to winno dotyczyć merytorycznego ujęcia przedmiotowych osiągnięć, jak i w sposób precyzyjny określać indywidualny wkład w ich powstanie, w przypadku, gdy dane osiągnięcie jest dziełem współautorskim, z uwzględnieniem możliwości wskazywania dorobku z okresu całej kariery zawodowej.

Jako osiągnięcia naukowe, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2021 r. poz. 478 z późn. zm.), wskazuję cykl powiązanych tematycznie dziewięciu artykułów naukowych (H1–H9, poniżej), w których została przedstawiona ilościowa analiza transportu energii wzbudzenia i jej pułapkowania w wybranych układach fluoryzujących, takich jak nanowarstwy porowate, sferyczne nanocząstki, polipeptydy i cienkie filmy polimerowe. Publikacje te składają się na **cykl naukowy pod tytułem:**

**Analiza transportu elektronowej energii wzbudzenia, jej pułapkowania i agregacji
międzymolekularnej w wybranych układach fluoryzujących**

Wykaz publikacji stanowiących cykl habilitacyjny:

- H1. **A. Synak**, L. Kułak, S. Rangełowa-Jankowska, B. Grobelna, A. Kubicki, P. Bojarski¹, *Reversible energy transfer between monomers and fluorescent dimers of rhodamine S in polyvinyl alcohol films*, *Chemical Physics* **382** (2011) 47-51
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.02.008>, IF₂₀₁₁ – 1,896
- H2. P. Bojarski, L. Kułak, K. Walczewska-Szewc, **A. Synak**, M. V. Marzullo, A. Luini, and S. D’Auria, *Long-distance FRET analysis: A Monte Carlo simulation study*, *The Journal of Physical Chemistry B* **115** (2011) 10120-10125
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp202152m>, IF₂₀₁₁ – 3,696
- H3. **A. Synak**, P. Bojarski, B. Grobelna, L. Kułak, and A. Lewkowicz, *Determination of local dye concentration in hybrid porous silica thin films*, *The Journal of Physical Chemistry C* **117** (2013) 11385-11392
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp401839j>, IF₂₀₁₃ – 4,835
- H4. **A. Synak**, B. Grobelna, L. Kułak, A. Lewkowicz, and P. Bojarski, *Local Dye Concentration and Spectroscopic Properties of Monomer–Aggregate Systems in Hybrid Porous Nanolayers*, *The Journal of Physical Chemistry C* **119** (2015) 14419-14426
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03501>, IF₂₀₁₅ – 4,509
- H5. **A. Synak**, P. Bojarski, M. Sadownik, L. Kułak, I. Gryczynski, B. Grobelna, S. Rangełowa-Jankowska, D. Jankowski, A. Kubicki, *Excitation energy transfer in partly ordered polymer films differing in donor and acceptor transition moments orientation*, *Optical Materials* **59** (2016) 34-38
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.03.005>, IF₂₀₁₆ – 2,238
- H6. **A. Synak**, R. Fudala, I. Gryczynski, L. Kułak, S. Shah, I.E. Serdiuk, B. Grobelna, P. Arłukowicz, A. Kubicki, and P. Bojarski, *AMCA to TAMRA long range resonance energy transfer on a flexible peptide*, *Dyes and Pigments* **158** (2018) 60-64
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.05.019>, IF₂₀₁₈ – 4,018

¹ Autor korespondencyjny został oznaczony symbolem koperty przy nazwisku.

- H7. **A. Synak**[✉], I. E. Serdiuk, B. Grobelna, R. Fudala, I. Gryczynski, P. Bojarski[✉], *Spectroscopic method for estimation of MMP-9 enzyme concentration and activity*, *Journal of Molecular Liquids* **286** (2019) 110936 (5pp)
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.110936>, IF₂₀₁₉ – 5,065
- H8. **A. Synak**, L. Kułak, P. Bojarski[✉], and A. Schlichtholz, *Förster Energy Transfer in Core–Shell Nanoparticles: Theoretical Model and Monte Carlo Study*, *The Journal of Physical Chemistry C* **125** (2021) 18517-18525
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05314>, IF₂₀₂₁ – 4,177
- H9. **A. Synak**[✉], E. Adamska, L. Kułak, B. Grobelna, P. Niedziałkowski, and P. Bojarski, *New core-shell nanostructures for FRET studies: synthesis, characterization, and quantitative analysis*, *International Journal of Molecular Sciences* **23** (2022) 1-13
DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms23063182>, IF₂₀₂₂ – 5,600

Wkład habilitantki do każdej z publikacji H1–H9 opisany jest w Załączniku nr 4A. Wkład współautorów w publikacje H1–H9 opisany jest w oświadczeniach zebranych w Załączniku nr 5.

OMÓWIENIE CYKLU NAUKOWEGO²

Analiza transportu elektronowej energii wzbudzenia, jej pułapkowania i agregacji międzymolekularnej w wybranych układach fluoryzujących

Wstęp

Bezpromienisty transfer elektronowej energii wzbudzenia (BTE) jest zjawiskiem fizycznym, które odgrywa znaczącą rolę w wielu zastosowaniach aplikacyjnych (np. w materiałach optycznych, biosensora-
rach) i którego znajomość jest istotna także w innych dziedzinach nauki (na przykład w biofizyce molekularnej, biochemii, nanomedycynie [1-8, **H2**, **H7**]). BTE dostarcza istotnych informacji o konformacjach polipeptydów i białek, odległościach wewnątrz-molekularnych w licznych makromolekułach i może być wiarygodnym wskaźnikiem ich agregacji czy też rozpadu, np. w wyniku działania enzymów [9–11]. Bezpromienisty transfer elektronowej energii wzbudzenia zachodzi zarówno w układach o przypadkowym rozmieszczeniu fluoroforów (układy nieuporządkowane, np. roztwory), jak i w takich, które wykazują cechy uporządkowania (np. membrany biologiczne, ciekłe kryształy, jednoosiowo zorientowane polimery) [12-15, **H5**]. Obecnie badania nad bezpromienistym transferem energii wzbudzenia związane są także z rozwojem szeroko rozumianej nanotechnologii, optoelektroniki, projektowaniem szerokopasmowych źródeł światła w nano- i mikroskali [16-18].

² W dalszej części autoreferatu referencje oznaczone literą **H** oraz liczbą, np. [**H1**], odnoszą się do prac stanowiących cykl publikacji, na którym opiera się niniejszy wniosek habilitacyjny. Pozostałe referencje oznaczone są liczbami, np.: [1]. Pogrubioną czcionką, np. [**1**], zaznaczono prace wnioskodawczyni nie wchodzące w skład jej cyklu habilitacyjnego. W celu zachowania płynności numeracji odnośników do literatury w omówieniu cyklu naukowego, numery tych prac są inne niż w wykazie osiągnięć (załącznik 4A).

Bezpromienisty przekaz elektronowej energii wzbudzenia w układach fluoryzujących – takich układów dotyczyły badania, które zostały opisane w pracach składających się na mój cykl habilitacyjny – zachodzić może między molekułami tego samego bądź różnego rodzaju. Częsteczki oddające energię wzbudzenia nazywane są donorami (D), a cząsteczki biorcy energii – akceptorami (A). Warunkiem koniecznym transferu energii między donorem i akceptorem jest częściowe nakładanie się widma fluorescencji donora oraz widma absorpcji akceptora. Bezpromienisty transfer energii zachodzi przy takiej odległości między wzbudzonym donorem i niewzbudzonym akceptorem, która gwarantuje dostatecznie mocne sprzężenie oddziałujących fluoroforów. Efekt ten zachodzi przy odległościach między donorem i akceptorem spełniających warunek $R_{DA} \ll \lambda$ (R_{DA} jest odległością oddziałujących cząsteczek traktowanych jako punktowe dipole, zaś λ – długością fali emitowanej przez cząsteczkę donora). Odległości R_{DA} nie przekraczają zwykle 10 nm [19, 20].

Zjawisko międzymolekularnego BTE między wzbudzonym donorem i niewzbudzonym akceptorem już w latach dwudziestych ubiegłego wieku próbował opisać ilościowo J.B. Perrin. Jednak pierwsze kompletne i pozytywnie doświadczalnie zweryfikowane prace teoretyczne dotyczące BTE pojawiły się dopiero w latach czterdziestych XX wieku. Ich autorem był Theodor Förster, który opisał bezpośredni (w jednym kroku) bezpromienisty transfer elektronowej energii wzbudzenia od wzbudzonego donora do niewzbudzonego akceptora na drodze kwantowo-mechanicznego rachunku zaburzeń [21]. Z biegiem lat okazało się, że w opracowanej przez niego teorii, szczególne znaczenie ma wyrażenie na tzw. stałą szybkości transferu energii (prawdopodobieństwo zajścia przekazu energii na jednostkę czasu) od donora do akceptora, otrzymane przy założeniu dipol-dipolowego charakteru sprzężenia oddziałujących molekuł. Przy takim założeniu stała szybkości przekazu energii jest proporcjonalna do R_{DA}^{-6} .

Wyrażenie na stałą szybkości przekazu energii otrzymane przez Förstera bardzo dobrze opisuje bezpośredni przekaz energii od donora do akceptora nie tylko w lepkich i sztywnych roztworach, ale też w znacznej większości zbadanych układów dwuchromoforowych (polimery, polipeptydy, białka, DNA i inne makromolekuły znakowane dwiema różnymi sondami fluorescencyjnymi). Można stwierdzić, że uzyskane przez Förstera wyrażenie na stałą szybkości transferu energii w jednym kroku w sytuacji, gdy w układzie można pominąć dyfuzję materialną, przetrwało próbę czasu i do dziś stanowi fundament licznych badań aplikacyjnych i rozwinięć teorii bezpromienistego transferu energii wzbudzenia. Rozwinięcia te mają bardzo zróżnicowaną naturę i uwarunkowane są różnymi potrzebami zarówno podstawowymi, jak i aplikacyjnymi. Przykładowo w przypadku roztworów założenie Förstera o tym, że transfer energii następuje w jednym kroku, czyli bezpośrednio od donora do akceptora, ogranicza stosowanie tej teorii do roztworów o niskim stężeniu molowym donora przy dostatecznie wysokim stężeniu molowym akceptora. Przy niespełnieniu tego ostrego warunku teoria Förstera nie opisuje prawidłowo wyników doświadczalnych, gdyż z bezpośrednim transferem energii od donora do akceptora konkuruje zjawisko wieloetapowej migracji energii wzbudzenia między donorami. Potrzeba i naturalna poznawcza chęć usunięcia ograniczeń teorii Förstera (tego przykładowego i innych), doprowadziły do stworzenia ogólniejszych modeli bezpromienistego transferu energii wzbudzenia. Oczywiście wyniki otrzymane przez Förstera wynikały z nich jako przypadek szczególny.

Modele bezpromienistego przekazu energii wzbudzenia ogólniejsze niż model Förstera, obejmują między innymi zjawisko wspomnianej wieloetapowej migracji energii wzbudzenia między cząsteczkami

tego samego rodzaju (między donorami) przed przekazaniem energii wzbudzenia akceptorowi, zjawisko powrotnego transferu energii od akceptorów do donorów, efekty korelacji międzymolekularnych w procesie transportu energii, kierunkowy przekaz energii w układach o specyficznej geometrii, w układach niejednorodnych, czy z uporządkowanymi kierunkami momentów przejść oddziałujących fluoroforów [22-25]. Choć modele te są zróżnicowane metodologicznie to okazuje się, że otrzymana w nich zależność stałej szybkości przekazu energii od odległości między donorem i akceptorem, niezależnie od tego czy przekaz energii jest jedno- czy wieloetapowy, czy zachodzi od donora do akceptora, czy też odwrotnie, jest taka sama jak w teorii Förstera. Fakt ten – bardzo ciekawy z badawczego punktu widzenia – wskazuje na to, że dominującą rolę w mechanizmie przekazu energii odgrywa sprzężenie dipol-dipolowe (a także na niezwykle trafną intuicję Förstera).

Oczywiście istnieje też liczna grupa modeli opisujących bezpromienisty przekaz energii, w których stała szybkości przekazu energii opisana jest inną zależnością niż w teorii Förstera. Modele te powstały w wyniku badań układów z istotną bądź dominującą dyfuzją materialną fluoroforów, silnie sprzężonych układów donor-akceptor z nakładaniem się orbitali molekularnych, badań zjawiska fotosyntezy, czy też wzmocnionego plazmonowo przekazywania energii [26-30].

W ostatnich latach dokonał się znaczny postęp w dziedzinie materiałów optycznych i nanotechnologii. Na przykład nanostruktury funkcjonalne typu rdzeń-otoczek, czy nanowarstwy na podłożach metalicznych zawierające fluorofory, służyć mogą jako lokalne wzmacniacze sygnału emisji, jako elementy biosensorów czy szerokopasmowych źródeł światła w mikro- czy submikroskali [31-33, 34, 35]. W układach takich przekaz energii pomiędzy fluoroforami zlokalizowanymi na fragmentach nanostruktur może decydować o możliwości stworzenia materiału o pożądanych własnościach. Jednak ilościowy opis przekazu energii w takich układach jest wyraźnie trudniejszy niż w typowych układach niewykazujących uporządkowania. Wynika to m. in. ze specyficznej geometrii takich układów. W teoretycznym opisie trzeba bowiem uwzględnić na przykład rozkład przestrzenny momentów przejść fluoroforów w jednoosiowo zorientowanych cienkich filmach polimerowych, skończoną liczbę fluoroforów na powierzchni czy w objętości nanostruktury, rozkład wielkości powierzchni w zbiorze badanych nanocząstek [H2-H5, H8].

Większa złożoność badanego układu sprawia większe trudności w opracowaniu analitycznego modelu tego układu. I choć w przypadku niektórych badanych układów udało się stworzyć i pozytywnie zweryfikować doświadczalnie opis teoretyczny zawierający analityczne wyrażenie na zanik natężenia emisji, zanik anizotropii emisji czy inne obserwowalne luminescencyjne, to znacznie łatwiej jest opisać cechy takiego złożonego układu za pomocą symulacji metodą Monte Carlo [36, 37].

Ważną zaletą zastosowania metody symulacji Monte Carlo jest to, że pozwala ona również na obliczenie wartości istotnych parametrów charakteryzujących przekaz energii, niedostępnych bezpośrednio na drodze pomiarów, jak np.: średniej wartości czynnika orientacyjnego, średniej liczby przeskoków energii wzbudzenia w układzie, średniego przemieszczenia kwadratowego wzbudzenia czy średniego czasu lokalizacji energii na wzbudzonych molekułach [37]. Wartości powyższych wielkości pozwalają na dokładną ocenę wpływu różnych czynników (np. orientacji molekuł, geometrii układu) na przebieg badanych procesów i niejednokrotnie są rozstrzygające w interpretacji wyników doświadczalnych.

Prace H1-H9 przedstawiające moje badania doświadczalne wraz z ich analizą ilościową wskazują na konieczność zastosowania zróżnicowanych podejść, zarówno do opisu własności transportu energii, jak i samych własności tych układów, przy jednoczesnym zachowaniu wspomnianego wspólnego fundamentu badań jakim jest dipol-dipolowy mechanizm transferu elektronowej energii wzbudzenia. Przeprowadzone analizy wskazują na bardzo ważną rolę modeli analitycznych jak i symulacji Monte Carlo w opisie badanych układów fluoryzujących, przy czym metoda Monte Carlo zyskuje tu wyraźną przewagę dla układów o większym stopniu złożoności.

Zarys rozwoju teorii bezpromienistego przekazu elektronowej energii wzbudzenia

Teoria BTE została szczegółowo opisana w granicy termodynamicznej, (tzn. $\lim_{N \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty} \frac{N}{V} = const$, N – ilość molekuł, V – objętość układu), zwłaszcza dla nieuporządkowanych układów trójwymiarowych. Proces BTE, który zachodzi od wzbudzonego donora do niewzbudzonego akceptora, ma miejsce przy wystarczająco silnym sprzężeniu energetycznym ich molekularnych układów elektronowych i może występować w standardowych przypadkach na odległościach znacznie mniejszych od długości fali fluorescencji donora, czyli nie większych niż 10 nm. W badanych przeze mnie układach transfer energii jest wynikiem oddziaływania kulombowskiego i dlatego w dalszej części skupię się tylko na tym mechanizmie. Szczegółową dyskusję szczegółowych przypadków oddziaływań kulombowskiego i wymiennego można znaleźć w licznych monografiach i artykułach [19, 21, 38, 39]. Twórcą pierwszych teoretycznych prac, które pozytywnie zweryfikowano za pomocą eksperymentów, opisujących proces bezpromienistego transferu elektronowej energii wzbudzenia poprzez rezonans dipol-dipolowy, w jednym kroku od donora do akceptora, był Förster [21]. Förster powiązał prawdopodobieństwo przekazywania energii między dwiema cząsteczkami, jedną w stanie singletowym S_1 (wzbudzoną) i drugą niewzbudzoną, ze względnym położeniem widm: absorpcji akceptora i emisji donora. Wykazał mianowicie, że warunkiem dla przekazania energii jest częściowe nakładanie się tych widm, co oznacza istnienie pewnego zakresu wspólnych długości fal w obszarze pochłaniania i emisji. Podał on następujące wyrażenie na stałą szybkości przekazu energii [21]:

$$w_{DA} = \frac{1}{\tau_{0D}} \left(\frac{R_{0DA}}{R_{DA}} \right)^6 \quad (1)$$

w którym: τ_{0D} jest średnim czasem życia fluorescencji donora w nieobecności akceptora, R_{DA} – odległością pomiędzy oddziałującymi dipolami donora i akceptora, natomiast R_{0DA} – tak zwanym promieniem krytycznym (odległością krytyczną) na bezpromienisty przekaz energii od wzbudzonego donora do niewzbudzonego akceptora. Sens fizyczny tego parametru jest taki, że jest to odległość pomiędzy oddziałującymi molekułami, przy której prawdopodobieństwo przekazania energii wzbudzenia jest równe 1/2, a jego wartość wyznacza się na podstawie pomiarów widm absorpcji akceptora i fluorescencji donora oraz znajomości wydajności kwantowej emisji donora korzystając z wyrażenia:

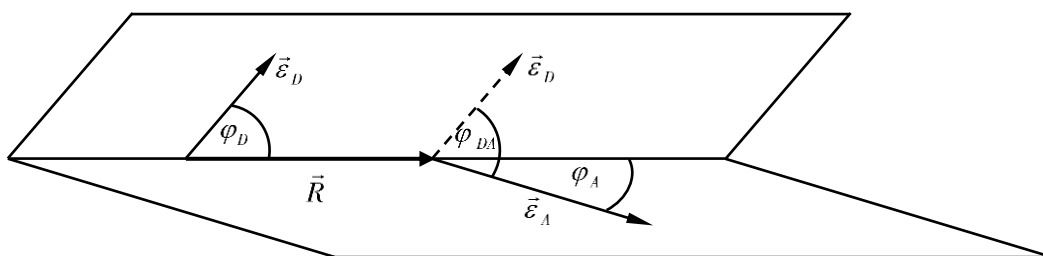
$$R_{0DA} = \left(\frac{9 \ln 10 \langle \kappa_{DA}^2 \rangle n_{0D} I_{DA}}{128 \pi^5 n^4 N'} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (2)$$

w którym η_{0D} oznacza wydajność kwantową fluorescencji donora w nieobecności transportu energii, I_{DA} – całkę nakrywania widma fluorescencji donora i widma absorpcji akceptora, N' – liczbę molekuł w milimolu, $\langle \kappa_{DA}^2 \rangle$ – uśrednioną po wszystkich konfiguracjach molekularnych wartość czynnika orientacyjnego, który określa wzajemne położenie dipolowych momentów przejścia akceptora (w absorpcji) i donora (w emisji).

Wartość czynnika orientacyjnego definiuje się dla pojedynczej pary donor – akceptor jako:

$$\kappa_{DA} = \cos\varphi_{DA} - 3\cos\varphi_D \cos\varphi_A \quad (3)$$

φ_{DA} oznacza kąt między kierunkiem momentu przejścia donora ($\vec{\varepsilon}_D$) i kierunkiem momentu przejścia akceptora ($\vec{\varepsilon}_A$), φ_D – kąt między kierunkiem $\vec{\varepsilon}_D$ i kierunkiem \vec{R} , φ_A – kąt między kierunkiem $\vec{\varepsilon}_A$ i kierunkiem \vec{R} (jak na Rys.1)



Rysunek 1. Układ przestrzenny dipolowych momentów przejść: absorpcji akceptora A i emisji donora D .

Dla układów o przypadkowym rozkładzie drobin, średni czynnik orientacyjny $\langle \kappa^2 \rangle$ zależy od τ_{lok} / τ_{rot} , gdzie τ_{lok} – średni czas lokalizacji wzbudzenia na drobinie, τ_{rot} – średni czas relaksacji rotacyjnej. Uśredniona wartość współczynnika orientacyjnego zmienia się od 2/3 [40] gdy $\tau_{lok} / \tau_{rot} \gg 1$ (szybko rotujące dipole) do 0,476 [41] gdy $\tau_{lok} / \tau_{rot} \ll 1$ (układ statycznych dipoli). Szereg przypadków pośrednich i metody oceny wartości $\langle \kappa^2 \rangle$ dla układów makroskopowo nieuporządkowanych zostały przedyskutowane m.in. w pracach [42-44].

Naturalne uogólnienia modelu Förstera uwzględniają wieloetapową migrację energii w zbiorze donorów, która przy dostatecznie wysokim stężeniu donora, poprzedza transfer energii od donora do akceptora. W celu uwzględnienia tego zjawiska powstały dwie główne grupy modeli: tzw. model „hoppingowy” oraz model „diagramatyczny” – wraz z ich rozszerzeniami.

Model hoppingowy polega na podziale molekuł donora na grupy w zależności od konfiguracji otaczających je niewzbudzonych molekuł oraz na podziale na rzędy, przy czym wzbudzone donory należą do m -tego rzędu, jeżeli zostały wzbudzone po m bezpromienistych przekazach energii. Molekuły bezpośrednio wzbudzone światłem są rzędu zerowego. Dynamikę badanego procesu przedstawia układ kinetycznych równań różniczkowych opisujących zmianę w czasie liczby wzbudzonych molekuł znajdujących się w zadanej konfiguracji molekularnej [45].

W oryginalnym podejściu modelu hoppingowego procesy transportu energii traktowane są jako tzw. procesy markowskie. Prace opierające się na tym modelu wykorzystują formalizm błędzenia przypadkowego z czasem ciągłym, który wprowadził Montroll do badania charakteru dyspersyjnego transportu energii w nieuporządkowanych układach. Jak wykazały dalsze badania, zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne, w wielu przypadkach prawdopodobieństwo powrotu energii od pewnej wcześniej wzbudzonej molekule donora do tej samej molekule donora, po uśrednieniu po wszystkich konfiguracjach, jest nieco większe niż prawdopodobieństwo przekazania tej energii do jakiegokolwiek innej molekule z otoczenia wzbudzonego donora. W związku z tym wprowadzono tzw. funkcję Hubera [46] do opisu procesów przekazywania energii, co pozwoliło na przybliżone uwzględnienie efektów pamięci w tym procesie. Funkcja Hubera stanowi miarę zmian czasowych warunkowego prawdopodobieństwa, że jeśli molekule zostanie wzbudzona w chwili $t=0$, to pozostaje w stanie wzbudzenia w dowolnej chwili późniejszej ($t>0$). W wyniku tej modyfikacji, model transportu energii wzbudzenia przestał być traktowany jako proces markowski. Opisany wyżej efekt – znany jako efekt korelacji międzymolekularnych – powoduje, że efektywny zasięg migracji energii (w sensie średniego przemieszczenia kwadratowego) staje się nieco mniejszy. Korelacje międzymolekularne zazwyczaj uwzględnia się, gdy średni czas zlokalizowania energii wzbudzenia na molekule jest znacznie krótszy niż średni czas relaksacji rotacyjnej molekule w stanie wzbudzonym.

Druga grupa modeli bezpromienistego transportu energii wzbudzenia, zwana modelem diagramatycznym SCDM (*Self Consistent Diagramatic Method*) [47, 48], opisuje układ zawierający N molekul donora D i M pułapek energii wzbudzenia (akceptorów A) rozłożonych przypadkowo w ośrodku nieaktywnym o objętości V . Molekule donora są ponumerowane od 1 do N , natomiast molekule pułapek od $N+1$ do $N+M$. Poszczególne konfiguracje molekul są opisywane za pomocą wektora położeń molekul $\mathfrak{R} = (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{N+M})$. Stała szybkości przekazu energii wzbudzenia – $w_{x_i x_j}^{XY}$ – oznacza prawdopodobieństwo przejścia wzbudzenia na jednostkę czasu z j -tej molekule zbioru X do i -tej molekule zbioru Y , gdzie X, Y oznaczają donora D lub akceptora A . Każda ze wzbudzonych molekul donora D^* może ulec deaktywacji w wyniku emisji fluorescencji, przejścia bezpromienistego, procesu bezpromienistego transferu energii (BTE) od D^* do D ($w_{x_i x_j}^{DD}$) oraz od D^* do A ($w_{x_i x_j}^{DA}$). Dynamikę wzbudzenia elektronowego w badanym układzie opisuje się równaniem typu *master equation* na $P_{x_i x_j}(t)$, gdzie $P_{x_i x_j}(t)$ oznacza gęstość prawdopodobieństwa znalezienia wzbudzenia w chwili t na molekule x_i o ile w chwili początkowej $t=0$ wzbudzona była molekule x_j , przy warunku początkowym $P_{x_i x_j}(0) = \delta_{ij}$. Informacje o układzie uzyskuje się uśredniając po rozkładzie \mathfrak{R} molekul tę gęstość prawdopodobieństwa. Do rozwiązania *master equation* stosuje się metodę funkcji Greena. Transformacja Fouriera-Laplace'a szukanej funkcji Greena jest szeregiem o wyrazach składających się z iloczynów n -elementowych prawdopodobieństw przejść $w_{x_i x_j}^{XY}$. Zsumowanie wszystkich tych iloczynów ($n \rightarrow \infty$), aby otrzymać odpowiednią funkcję Greena, wymaga specjalnej techniki obliczeniowej. Właściwą metodą okazała się metoda diagramatyczna. W tym celu interpretuje się graficznie poszczególne prawdopodobieństwa przejścia $w_{x_i x_j}^{XY}$ oraz ich iloczyny. Złożoność szeregów diagramatycznych zmniejsza się poprzez procedurę redukcji topologicznej. Polega ona na badaniu struktur topologicznych szeregów diagramatycznych, aby zidentyfikować mniejszy zestaw diagramów, z których można generować wszystkie inne diagramy. Szeregi diagramatyczne renormalizuje się za pomocą procedury usuwania pętli i węzłów. Aby było spełnione zachowanie unormowania całkowitego prawdopodobieństwa do jedności, stosuje się procedurę

samouzgodnienia. Związek pomiędzy wynikami teoretycznymi a mierzonymi eksperymentalnie wielkościami fizycznymi uzyskuje się m.in. ze związku zaniku fluorescencji pierwotnie wzbudzonego donora – $G^{SD}(t)$ – ze składową równoległą i prostopadłą zaniku fluorescencji donora:

$$I_{\parallel}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_{0D}}} \left(1 + \frac{4}{5} G^{SD}(t) \right) \quad (4)$$

$$I_{\perp}(t) = e^{-\frac{t}{\tau_{0D}}} \left(1 - \frac{2}{5} G^{SD}(t) \right) \quad (5)$$

W rezultacie otrzymuje się wyrażenie na eksperymentalnie mierzalny zanik anizotropii emisji:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)} \quad (6)$$

który dostarcza cennych informacji na temat dynamiki rotacyjnej i oddziaływań molekularnych fluoroformów. Model SCDM w tzw. przybliżeniu trójciałowym prowadzi do funkcji zaniku, której kształt zależy nie tylko od koncentracji, lecz również od ilorazu promieni krytycznych na transfer i migrację energii, co interpretuje się jako przejaw procesu nie będącego procesem stochastycznym Markowa (uwzględnione są zatem również korelacje) [48].

Ciekawym aspektem rozwiniętych teorii transportu energii w układach nieuporządkowanych jest to, że mimo znaczących różnic w konstrukcji układów równań różniczkowych opisujących te stochastyczne procesy w obu grupach modeli, mimo różnych metod ich rozwiązywania i różnych przybliżeniach, wyniki charakteryzujące przebiegi czasowe i stężeniowe luminescencyjnych charakterystyk układu dwuskładnikowego donor-akceptor okazują się być bardzo zbliżone w obu przypadkach i zwykle zgodne z wynikami licznych eksperymentów.

Kolejnym etapem rozwoju obu grup modeli było uwzględnienie dodatkowego kanału transportu energii wzbudzenia, którym jest powrotny przekaz energii od wzbudzonego akceptora do zbioru donorów [25]. Początkowo powstało intuicyjnie proste, rozwinięcie wersji modelu hoppingowego. Jego wynikiem były wyrażenia opisujące przebiegi stężeniowej wydajności kwantowej emisji i stężeniowej anizotropii emisji. Warunkiem koniecznym dla zachodzenia tego procesu jest nakładanie widma fluorescencji akceptora i widma absorpcji donora. Ten warunek spełniony jest w przypadku układów donor-akceptor, w których wzbudzone stany singletowe donora i akceptora są blisko zlokalizowane spektralnie. Przykłady takich układów obejmują układy chlorofilowe, różne formy jonowe niektórych barwników (np. rodaminy B), frakcje molekuł wykazujących luminescencję w układach z niejednorodnym poszerzeniem, a także monomery i fluoryzujące agregaty flawomononukleotydu, rodamin, karbocyjanin, Czerwieni Nilu itp. Stała szybkości tego procesu ma podobny charakter jak w przypadku transferu prostego lub migracji energii, jednak ze względu na mniejsze nakładanie się odpowiednich widm, wydajność tego procesu jest niższa.

Uwzględnienie powrotnego transferu energii w modelu diagramatycznym okazało się znacznie bardziej skomplikowane, a same wyniki, choć bardzo dokładne, były trudne w praktycznym zastosowaniu. Sukces w opisie eksperymentów został osiągnięty dzięki teoretycznej metodzie sumowania nieskończonych szeregów, które zawierały uśrednione konfiguracyjnie funkcje Greena oraz wykorzystując fraktalną strukturę multigrafów [25].

Wydaje się, że dalszy postęp w tworzeniu analitycznych modeli uwzględniających transfer prosty, migrację energii i transfer powrotny energii w układach, zwłaszcza o większej liczbie składników, układach częściowo uporządkowanych, strukturach niskowymiarowych itp., staje się coraz trudniejszy.

Przykładowo, nie udało się jak dotąd w ogóle uzyskać wyrażenia na anizotropię emisji w jednoosiowo częściowo uporządkowanych polimerach, w których zachodzi migracja i transfer energii wzbudzenia. W tego rodzaju układach, rozkład dipolowych momentów przejść fluoroforów, które uczestniczą w przekazywaniu energii, nie jest już przypadkowy. Następuje w nich znacząca zmiana rozkładu kąтового momentów dipolowych przejść w oddziaływujących cząsteczkach, co prowadzi do ich wzajemnej silnej korelacji kątowej. W rezultacie przekaz energii między takimi fluoroforami często wykazuje silnie zachowaną anizotropię emisji nawet po kilku aktach przekazu energii, podczas gdy w układach nieuporządkowanych wkład akceptorów do anizotropii emisji w układzie nieuporządkowanym jest zanedbywalnie mały. Podobnie, analizy procesów transportu i pułapkowania energii w układach o ograniczonej objętości i zawierających stosunkowo niewielką liczbę fluoroforów, takich jak nanocząstki zawierające donory i akceptory energii na swojej powierzchni, jeszcze nie zakończyły się pełnym sukcesem.

Symulacje Monte Carlo

Metoda symulacji Monte Carlo stała się obecnie uznanym narzędziem w wielu dziedzinach nauki. Powody, dla których wykorzystuje się symulacje Monte Carlo, są liczne [49, 50]. Główne z nich są następujące:

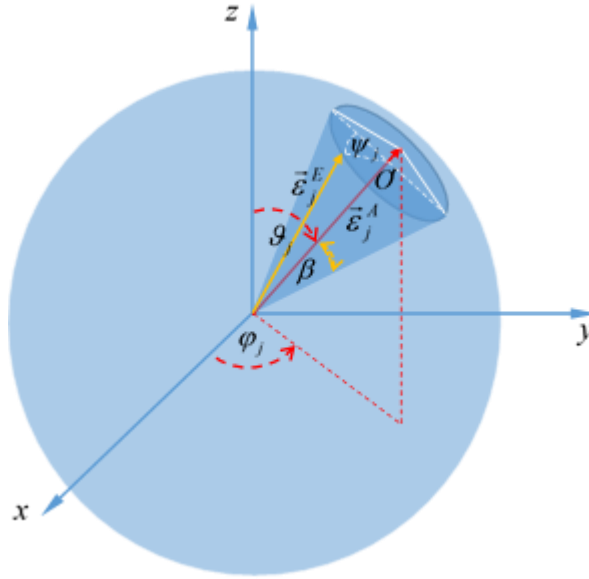
- pozwalają na badanie układów, dla których nie istnieje dokładny opis analityczny,
- pozwalają na analizę zachowań emergentnych i właściwości układów o dużym stopniu skomplikowania (przykłady obejmują modele molekularne, układy biologiczne, sieci społeczne czy rynki finansowe),
- dostarczają danych, które można wykorzystać do weryfikacji teorii przybliżonych (porównywanie wyników symulacji z wynikami uzyskanymi za pomocą prostszych modeli matematycznych pozwala na ocenę trafności tych przybliżeń),
- umożliwiają porównywanie tworzonych modeli z danymi eksperymentalnymi (to istotne weryfikacyjne narzędzie, które pozwala ocenić, jak dobrze model teoretyczny oddaje rzeczywiste zachowanie badanego układu),
- umożliwiają opracowanie kryteriów oceny trafności wyboru modelu (to pozwala na bardziej obiektywne podejście do oceny skuteczności różnych teorii lub modeli w opisie danego układu fizycznego).

Oczywiście symulacje Monte Carlo są przede wszystkim istotnym narzędziem badawczym w fizyce. Wypełniają one lukę między teorią, opisem analitycznym a eksperymentem. Na przykład umożliwiają

obliczenie wartości tych wielkości charakteryzujących złożone układy fizyczne, które są trudne do uzyskania z wyników pomiarów. W badaniach zjawiska transportu energii wzbudzenia, istnieje wiele takich istotnych wielkości, które można obliczyć przy wykorzystaniu symulacji Monte Carlo, a których bezpośredni pomiar nie jest możliwy. Poniżej przykładowe takie wielkości:

- Średni czas lokalizacji energii wzbudzenia na cząsteczce oraz średnia liczba przeskoków energii wzbudzenia.
Czas lokalizacji jest to średni czas, jaki energia wzbudzenia pozostaje na pojedynczym donorze w procesie jej wędrówki w układzie. Wielkość ta pozostaje w ścisłym związku ze średnim czasem życia fluorescencji: $\tau_{lok} = \tau_{0D}/(n-1)$, gdzie n jest liczbą przeskoków energii wzbudzenia podczas jej wędrówki w zbiorze donorów w danym układzie molekularnym donor-akceptor, a τ_{0D} jest średnim czasem życia fluorescencji w nieobecności akceptorów.
- Średnie przesunięcie kwadratowe energii wzbudzenia w procesie migracji energii.
Wielkość ta pozwala ocenić jak daleko średnio przemieszcza się energia wzbudzenia w czasie jej transportu od miejsca pierwotnego wzbudzenia. Szczególnie ciekawe bywa porównanie wartości tej wielkości z rozmiarami nanostruktur, na których rezydują donory i akceptory energii.
- Uśredniona wartość czynnika orientacyjnego.
Uśrednione wartości czynnika orientacyjnego są różne – jak wspomniano wcześniej – w nieuporządkowanych układach sztywnych i w układach z silną dyfuzją rotacyjną. W układach wykazujących pewne uporządkowanie kierunków momentów przejść donora i akceptora różnice te mogą być bardzo duże w zależności od stopnia uporządkowania układu. Wielkość ta wpływa na wydajność przekazu energii a w pewnych przypadkach także na jego przestrzenny zasięg.
- Zanik natężenia emisji cząsteczek pierwotnie wzbudzonych.
Wielkość ta jest kluczowa do oceny procesu wieloetapowej migracji energii w układach nieuporządkowanych, gdyż tylko pierwotnie wzbudzone fluorofory wnoszą w takich układach istotny wkład do anizotropii emisji.
- Wkład do anizotropii emisji molekuł wtórnie wzbudzonych przez przekaz energii.
Pozyskanie takiej informacji jest zasadne w badaniach układów częściowo uporządkowanych.

Podstawowymi wielkościami używanymi w symulacji Monte Carlo do badania transferu energii są [37]: parametry charakteryzujące geometrię badanego układu, stężenia molowe molekuł: C_A, C_D , promienie krytyczne na transfer energii: $R_0^{DD}, R_0^{DA}, R_0^{AD}, R_0^{AA}$, liczba fluoroforów: N donorów i M akceptorów. Używając generatora liczb pseudolosowych o rozkładzie równomiernym rozmieszcza się molekuly w badanym układzie w sposób przypadkowy lub w sposób zgodny z geometrią układu oraz określa się dla poszczególnych molekuł orientację przestrzenną dipolowych momentów przejścia w absorpcji $\vec{\epsilon}_j^A$ i emisji $\vec{\epsilon}_j^E$ (o ile się nie pokrywają). Symbol φ_j oznacza kąt między kierunkiem dipolowego momentu przejścia w absorpcji $\vec{\epsilon}_j^A$ zrzutowanego na płaszczyznę O_{xy} a osią x , ϑ_j – kąt między $\vec{\epsilon}_j^A$ a wyróżnioną osią z , β – kąt między kierunkiem dipolowego momentu przejścia w absorpcji $\vec{\epsilon}_j^A$ i w emisji $\vec{\epsilon}_j^E$. Oba kąty opisują równomierną orientację dipolowych momentów przejścia na sferze jednostkowej tzn. $\cos\vartheta_j \in [-1,1]$ i $\varphi_j \in [0,2\pi]$. Kąt β dla różnych fluoroforów może przyjmować wartości od 0 do $\pi/2$.



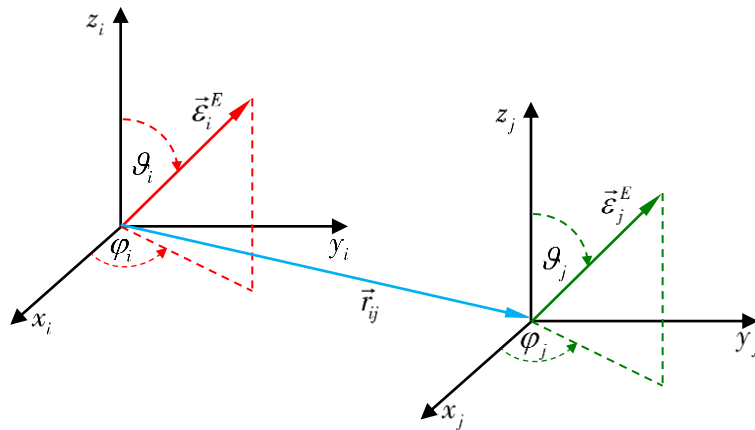
Rysunek 2. Orientacja przestrzenna dipolowych momentów przejścia w absorpcji $\vec{\epsilon}_j^A$ i emisji $\vec{\epsilon}_j^E$

Stałą szybkości Förstera transferu energii między j -tą i i -tą molekułą określa się na podstawie równania (1):

$$w_{x_i x_j} = \frac{\kappa_{ij}^2}{\tau_0} \left(\frac{R_0^{XY}}{r_{ij}} \right)^6 \quad X, Y \in \{D, A\} \quad (7)$$

w którym:

$$\kappa_{ij}^2 = [\vec{\epsilon}_i^E \cdot \vec{\epsilon}_j^A - 3(\vec{\epsilon}_i^E \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{\epsilon}_j^A \cdot \vec{r}_{ij})]^2$$



Rysunek 3. Ilustracja dla definicji czynnika orientacyjnego

Włączenie rzeczywistej wartości czynnika orientacyjnego κ_{ij}^2 do równania (7) pozwala na uwzględnienie wpływu wzajemnej orientacji momentów przejść każdej pary drobin wymieniających energię.

W symulowanym układzie prawdopodobieństwo przejścia wzbudzenia z molekuły j na molekułę i w czasie t , $P_{x_i x_j}(t)$ dla danej – ustalonej konfiguracji – opisuje przykładowy układ równań:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{x_i x_j}(t)}{dt} = & -\frac{1}{\tau_{0D}} P_{x_i x_j}(t) + \sum_{k=1, k \neq i}^N w_{x_i x_k}^{DD} P_{x_k x_j}(t) - \sum_{k=1, k \neq i}^N w_{x_k x_i}^{DD} P_{x_i x_j}(t) + \\ & - \sum_{k=N+1}^{N+M} w_{x_k x_i}^{DA} P_{x_i x_j}(t) + \sum_{k=N+1}^{N+M} w_{x_i x_k}^{AD} P_{x_k x_j}(t) \end{aligned} \quad (8)$$

$$N+1 \leq i \leq N+M$$

$$\begin{aligned} \frac{dP_{x_i x_j}(t)}{dt} = & -\frac{1}{\tau_{0A}} P_{x_i x_j}(t) + \sum_{k=1}^N w_{x_i x_k}^{DA} P_{x_k x_j}(t) - \sum_{k=1}^N w_{x_k x_i}^{AD} P_{x_i x_j}(t) + \\ & + \sum_{k=N+1, k \neq i}^{N+M} w_{x_i x_k}^{AA} P_{x_k x_j}(t) - \sum_{k=N+1, k \neq i}^{N+M} w_{x_k x_i}^{AA} P_{x_i x_j}(t) \end{aligned} \quad (9)$$

$$N+1 \leq i \leq N+M$$

przy warunku początkowym:

$$P_{x_i x_j}(0) = \delta_{ij} \quad (10)$$

w którym $w_{x_i x_j}^{XY}$, $X, Y \in \{D, A\}$ oznacza prawdopodobieństwo transferu energii z molekuly o numerze j na molekule o numerze i na jednostkę czasu, określone wzorem Förstera, δ_{ij} – delta Kroneckera.

Wykorzystywana w publikacjach metoda symulacji Monte Carlo krok po kroku (ang. *step by step*) opiera się na zastosowaniu generatora liczb pseudolosowych do cyklicznego formułowania odpowiedzi na dwa pytania:

- kiedy, pewien z ustalonych wcześniej procesów, będzie miał miejsce w symulowanym układzie,
- jakiego rodzaju będzie to proces.

Do określenia, która molekula została pierwotnie wzbudzona stosuje się metodę foselekcji. Molekuly pierwotnie wzbudzone są wybierane zgodnie z rozkładem prawdopodobieństwa $\cos^2 \vartheta_j$, co oznacza, że z największym prawdopodobieństwem zostaną wzbudzone te molekuly, których dipolowe momenty przejścia są równoległe do kierunku wektora elektrycznego światła wzbudzającego. Aby tego dokonać, generuje się z przedziału $[0, 1]$ liczbę losową r_j i jeżeli jest spełniona poniższa relacja:

$$\cos^2 \vartheta_j \geq r_j \quad (11)$$

to j -ta molekula zostaje wzbudzona. Molekuly niespełniające tej relacji są wykluczone ze zbioru molekul pierwotnie wzbudzonych.

W symulacji Monte Carlo dezaktywacja energii wzbudzenia j -tej molekuly donora następuje poprzez jeden z następujących procesów:

- P_1 – emisja fotonu lub bezpromienista dezaktywacja stanu wzbudzonego donora, ze stałą szybkości $1/\tau_{0D}$,
- P_2 – migracja energii w zbiorze donorów ze stałą szybkości $w_{x_i x_j}^{DD}$,
- P_3 – transfer energii od donora do akceptora ze stałą szybkości $w_{x_i x_j}^{DA}$,

a dezaktywacja akceptora poprzez:

P'_1 – emisja fotonu lub bezpromienista dezaktywacja stanu wzbudzonego akceptora, ze stałą szybkości

$$1/\tau_{0A},$$

P'_2 – migracja energii w zbiorze akceptorów ze stałą szybkości $w_{x_i x_j}^{AA}$,

P'_3 – transfer powrotny energii od akceptora do donora ze stałą szybkości $w_{x_i x_j}^{AD}$.

Następnie oblicza się wartości całkowitych stałych szybkości dla wzbudzonej j -tej molekule donora.

$$c_{1j} = \frac{1}{\tau_{0D}} \quad c_{2j} = \sum_{i=1, i \neq j}^N w_{x_i x_j}^{DD} \quad c_{3j} = \sum_{i=N+1}^{N+M} w_{x_i x_j}^{DA} \quad c_j = c_{1j} + c_{2j} + c_{3j} \quad (12)$$

oraz dla wzbudzonej i -tej molekule akceptora:

$$c'_{1i} = \frac{1}{\tau_{0A}} \quad c'_{2i} = \sum_{j=N+1, i \neq j}^{N+M} w_{x_j x_i}^{AA} \quad c'_{3j} = \sum_{j=1}^N w_{x_j x_i}^{AD} \quad c'_i = c'_{1i} + c'_{2i} + c'_{3i} \quad (13)$$

Czas, w którym zachodzi którykolwiek z symulowanych procesów w zbiorze donorów lub akceptorów, jest znajdowany poprzez odwrócenie odpowiedniej dystrybuanty rozkładu prawdopodobieństwa; na przykład dla donorów, $p_j(t, P_k) dt$ zdarzenia, że jeżeli w chwili t j -ta molekule jest wzbudzona, to proces P_k zajdzie w przedziale czasowym $(t, t + dt)$:

$$p_j(t) = \sum_{k=1}^3 p_j(t, P_k) = c_j \exp(-c_j t) \quad (14)$$

Generując liczbę losową r_{1j} z przedziału $[0,1]$ i odwracając dystrybuantę otrzymuje się:

$$\int_0^{t_j} p_j(t) dt = r_{1j} \quad (\text{przy } t_j = -\frac{1}{c_j} \ln(1 - r_{1j})) \quad (15)$$

W kolejnym kroku określony zostaje proces, który miał miejsce w czasie t_j . Generuje się kolejną liczbę losową r_{2j} i poszukuje takiej wartości indeksu k , dla której spełniona jest poniższa nierówność:

$$\sum_{i=1}^{k-1} c_{ij} < r_{2j} c_j \leq \sum_{i=1}^k c_{ij} \quad k = 1, 2, 3 \quad (16)$$

W zależności od wartości indeksu k zachodzi odpowiedni proces:

$k = 1$ – wzbudzona molekule donora wyświeca foton lub bezpromieniście przechodzi do stanu podstawowego. Ten proces kończy bieżący przebieg symulacji,

$k = 2$ lub $k = 3$ – zachodzi proces migracji lub transferu energii i należy ustalić, która molekule jest teraz wzbudzona. Generowana jest kolejna liczba losowa r_{3j} , przy pomocy, której znajduje się taką liczbę naturalną n , która spełnia jedną z poniższych nierówności:

$$\sum_{i=1}^{n-1} w_{x_i x_j}^{DD} < r_{3j} c_{2j} \leq \sum_{i=1}^n w_{x_i x_j}^{DD} \quad k = 2, n \leq N \quad (17)$$

lub

$$\sum_{i=N+1}^{n-1} w_{x_i x_j}^{DA} < r_{3j} c_{3j} \leq \sum_{i=N+1}^n w_{x_i x_j}^{DA} \quad k = 3, n > N \quad (18)$$

gdzie n jest numerem kolejnej wzbudzonej molekuly. Jeżeli został wzbudzony donor ($k = 2$), to wiedząc, która molekula donora jest aktualnie wzbudzona oblicza się dla niej wartości całkowitych stałych szybkości i ponownie ustala się, w jakiej następnej chwili zajdzie odpowiedni proces fizyczny (dezaktywujący wzbudzenie) oraz jaki będzie to proces.

Gdy zostanie wzbudzona molekula akceptora ($k = 3$), na skutek transferu energii od donora, to określa się który z procesów P'_1 (wyświecenie fotonu), P'_2 (migracja energii zbiorze akceptorów) lub P'_3 (powrotny transfer energii do donora) zachodzi, generując kolejną liczbę losową r_{4j} i znajdując taką wartość indeksu k' , dla której spełniona jest poniższa nierówność:

$$\sum_{l=1}^{k'-1} c'_{li} < r_{4j} c'_i \leq \sum_{l=1}^{k'} c'_{li} \quad k' = 1, 2, 3 \quad (19)$$

- Jeżeli $k' = 1$ to wzbudzona molekula akceptora wyświeca foton lub bezpromieniście przechodzi do stanu podstawowego. Ten proces również kończy bieżący przebieg symulacji.
- Jeżeli $k' = 2$ lub $k' = 3$ to należy ustalić, do której molekuly: donora lub akceptora została przeniesiona energia wzbudzenia.

Generowana jest kolejna liczba losowa r_{5j} , przy pomocy, której znajduje się taką liczbę naturalną m , która spełnia jedną z poniższych nierówności:

$$\sum_{l=N+1}^{m-1} w_{x_l x_i}^{AA} < r_{5j} c'_{2j} \leq \sum_{l=N+1}^m w_{x_l x_i}^{AA} \quad m > N \quad (20)$$

lub

$$\sum_{l=1}^{m-1} w_{x_l x_i}^{AD} < r_{5j} c'_{3j} \leq \sum_{l=1}^m w_{x_l x_i}^{AD} \quad m \leq N \quad (21)$$

gdzie m jest numerem kolejnej wzbudzonej molekuly (akceptora lub donora).

Wiedząc, która molekula (donora lub akceptora) jest aktualnie wzbudzona oblicza się dla niej wartości całkowitych stałych szybkości i ponownie ustala się, w jakiej następnej chwili zajdzie odpowiedni proces fizyczny (dezaktywujący wzbudzenie) oraz jaki będzie to proces. Postępowanie to kontynuuje się, aż do procesu wyświecenia fotonu, który kończy bieżący przebieg symulacji. Następnie powtarzamy opisany przebieg symulacji Monte Carlo dla nowo wylosowanej konfiguracji przestrzennej i kątowej symulowanego układu.

Znając współrzędne kątowe i moment, w którym molekula wyemitowała foton kończąc kolejny etap symulacji Monte Carlo, oblicza się zaniki odpowiednich składowych natężenia światła emitowanego przez tę wzbudzoną molekulę:

$$I_z(t) = I_0 \cos^2 \vartheta_j(t) \quad (22)$$

$$I_x(t) = I_0 \sin^2 \vartheta_j(t) \cos^2 \varphi_j \quad (23)$$

$$I_y(t) = I_0 \sin^2 \vartheta_j(t) \sin^2 \varphi_j \quad (24)$$

W symulacjach Monte Carlo anizotropia emisji jako funkcja czasu otrzymana jest trzema niezależnymi drogami (aby kontrolować poprawność algorytmu). Generuje się kolejną liczbę losową r_j z przedziału $[0, 1]$ i jeżeli $\cos^2 \vartheta_j(t) \geq r_j$, to uznaje się, że molekula emitująca foton wyemitowała go o polaryzacji wzdłuż osi O_z czyli o składowej I_{\parallel} , w przeciwnym przypadku foton ma polaryzację I_{\perp} (algorytm podobny do metody zliczania fotonów). Potem stosuje się zależność (6):

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)}$$

W celu zweryfikowania wyników symulacji Monte Carlo korzysta się dodatkowo z ogólnej definicji anizotropii emisji:

$$r(t) = \frac{I_z(t) - I_y(t)}{I_x(t) + I_y(t) + I_z(t)} \quad (25)$$

oraz równoważnej formuły, dla układów o symetrii osiowej, do których należy rozciągana jednoosiowo folia:

$$r(t) = \frac{3}{2} \cos^2 \vartheta_i(t) - \frac{1}{2} \quad (26)$$

Wyniki otrzymane na podstawie tych trzech powyższych wzorów powinny być z dobrym przybliżeniem równe świadcząc o poprawności algorytmu symulacji i jej implementacji komputerowej.

Względną wydajność kwantową donora otrzymuje się poprzez podzielenie liczby cykli symulacji zakończonych emisją fotonu przez donora przez liczbę wszystkich wykonanych cykli symulacji.

Znormalizowany zanik (histogram) uzyskujemy stosując formułę:

$$I(t_k) = 1 - \frac{\sum_{j=1}^k n_j}{\sum_{j=1}^{k_{\max}} n_j} \quad (27)$$

w której $t_k = \frac{k}{k_{\max}} t$, $k = 1, \dots, k_{\max}$, n_k – liczba fotonów w k -tym kanale, k_{\max} – liczba wszystkich fotonów.

Aby zminimalizować niedokładności spowodowane skończoną liczbą molekuł i efektami brzegowymi w badaniach dotyczących jednoosiowo zorientowanych polimerów, w symulacji MC uwzględnia się periodyczne warunki brzegowe połączone z zasadą najbliższego obrazu danej molekuly. Periodyczne warunki brzegowe uzyskujemy poprzez powielanie komórki bazowej we wszystkich kierunkach. Powoduje to minimalizację wpływu efektów brzegowych na wynik symulacji.

W celu uzyskania wiarygodnych statystyk dotyczących zjawisk podczas symulacji, konieczne jest przeprowadzenie wystarczająco dużej liczby kroków odpowiadających określonym procesom. Zbieżność i stabilność wyników można ocenić, obserwując, jak kolejne próby wpływają na średnie wartości. W przeprowadzonych symulacjach wyniki były uśredniane po pewnej liczbie prób w taki sposób, aby wariancja symulowanych obserwacji była wystarczająco mała, na przykład 0,1%.

Jak wspominałam analiza wieloetapowego procesu migracji energii w niektórych układach, na przykład w uporządkowanych foliach PVA zawierających fluorofory, jest obecnie możliwa tylko dzięki symulacjom komputerowym. Modelowanie niektórych wielkości dla takiego układu jak np.: zanik anizotropii emisji fluorescencji, tradycyjną metodą modelowania za pomocą algorytmu Monte Carlo „krok po kroku” jest bardzo czasochłonny, nawet na nowoczesnych komputerach wielordzeniowych. Problem ten został rozwiązany przez opracowanie nowego hybrydowego algorytmu symulacji Monte Carlo, który pozwala znacznie – nawet do kilkuset razy przyspieszyć obliczenia [51].

Punktem wyjścia hybrydowej symulacji Monte Carlo jest równanie typu *master equation* opisujące dynamikę symulowanego układu. Do jego rozwiązania stosuje się metodę funkcji Greena. Funkcję Greena wyraża się za pomocą wartości własnych i wektorów własnych macierzy przejścia \mathbf{W} , utworzonej ze stałych szybkości transferu energii między molekułami. W trakcie hybrydowej symulacji Monte Carlo, dla zadanego zestawu parametrów charakteryzujących geometrię i transfer energii w badanym układzie, molekuly są rozmieszczane w sposób losowy lub zgodny z przyjętym modelem. Dla tej zadanej konfiguracji molekuł obliczane są stałe szybkości będące elementami macierzy \mathbf{W} , a następnie jej wektory własne i wartości własne, przez które wyrażane są symulowane obserwabla, jak np. zanik anizotropii. Wyniki końcowe otrzymuje poprzez uśrednienie po odpowiednio dużej liczbie konfiguracji przestrzennych i kątowych symulowanych molekuł. Zbieżność tego algorytmu Monte Carlo jest znacznie szybsza niż algorytmu krok po kroku, szczególnie dla dłuższych czasów, np. rzędu $3\tau_{OD}$.

W hybrydowej symulacji Monte Carlo równanie typu *master equation* opisujące dynamikę badanego układu ma postać:

$$\frac{d\mathbf{P}(\mathfrak{R}, t)}{dt} = \mathbf{W} \circ \mathbf{P}(\mathfrak{R}, t) \quad (28)$$

Rozwiązanie formalne powyższego równania jest następujące:

$$\mathbf{P}(\mathfrak{R}, t) = \exp(\mathbf{W}t) \circ \mathbf{P}(\mathfrak{R}, t = 0) \quad (29)$$

Funkcja Greena opisująca zanik donora jest następującej ogólnej postaci:

$$G^D(t) = \left\langle \frac{1}{\tau_{0D}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{N+M} g_{ij}(t) P_{x_i x_j}(0) \right\rangle_{\mathfrak{R}} \quad (30)$$

gdzie symbol $\langle \cdot \rangle_{\mathfrak{R}}$ oznacza średniowanie po wszystkich możliwych konfiguracjach przestrzennych i kątowych molekuł. Po skorzystaniu z warunku początkowego i jawnej postaci elementów macierzowych pełnej funkcji Greena otrzymuje się:

$$G^D(t) = \frac{1}{N\tau_{0D}} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (\exp(\mathbf{W}t))_{ij} \right\rangle_{\mathfrak{R}} \quad (31)$$

Funkcja Greena wyrażona przez wartości własne i wektory własne macierzy przejścia \mathbf{W} jest następującej postaci:

$$G^D(t) = \frac{1}{N\tau_{0D}} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^{N+M} \mathbf{Z}_{ik} \mathbf{Z}_{kj}^{-1} \exp(-\lambda_k t) \right\rangle_{\mathfrak{R}} \quad (32)$$

Zanik anizotropii emisji jest obliczany z definicji (6):

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)}$$

gdzie składowe natężenia światła emitowanego przez badany obiekt są następujące:

$$I_{\parallel}(t) \propto \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \cos^2 \mathcal{G}_i(t) \sum_{j=1}^N (\exp(\mathbf{W}t))_{ij} \cos^2 \mathcal{G}_j(0) \right\rangle_{\mathfrak{R}} \quad (33)$$

$$I_{\perp}(t) \propto \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sin^2 \mathcal{G}_i(t) \cos^2 \varphi_i(t) \sum_{j=1}^N (\exp(\mathbf{W}t))_{ij} \cos^2 \mathcal{G}_j(0) \right\rangle_{\mathfrak{R}} \quad (34)$$

OMÓWIENIE PRAC WCHODZĄCYCH W SKŁAD CYKLU HABILITACYJNEGO

Transport energii w dwuskładnikowym układzie nieuporządkowanym w formie polimeru oraz cienkowarstwowej matrycy hybrydowej.

Jak pokazałam we wcześniejszej części autoreferatu opis teoretyczny transportu energii wzbudzenia w dwuskładnikowych układach nieuporządkowanych osiągnął wysoki poziom rozwoju. W ogólności uwzględnia on nie tylko transfer energii od donora do akceptora czy wieloetapowej migracji energii w zbiorze donorów, ale i efekty powrotnego transferu energii od akceptorów donorów, które mogą być poprzedzone migracją energii w zbiorze akceptorów. Zaprojektowanie doświadczeń i analiza układów doświadczalnych, w których zachodzi takie szerokie spektrum procesów nie jest sprawą łatwą, jednak jest to warte wysiłku ze względu na możliwość prawidłowego opisu takiego dość złożonego układu jak i uzyskanie cennych informacji o własnościach samego przekazu. Przykładowej analizie podałam w tym kontekście układ nieuporządkowany, w którym zbadałam zależności stężeniowe wydajności kwantowej i anizotropii emisji rodaminu S w cienkich foliach alkoholu poliwinylowego (**praca H1**). Okazuje się, że ze wzrostem stężenia dochodzi w tym układzie do powszechnego zjawiska tworzenia agregatów (tu dimerów) w stanie podstawowym na co wskazują charakterystyczne zmiany profilu widma absorpcji (**Rys. 1ab w pracy H1**). Po analizie numerycznej rodziny widm absorpcji uzyskano widmo absorpcji dimerów złożone z pasma H, położonego po krótkofalowej stronie maksimum pasma monomerowego oraz pasma J, położonego po stronie długofalowej pasma monomerowego. Ze względu na częściowe nakładanie widmowe fluorescencji monomerowej i absorpcji dimerów a także absorpcji i fluorescencji samych monomerów mamy do czynienia z dobrym przybliżeniem z układem dwuskładnikowym, w którym na pierwszy rzut oka rolę donorów pełnią monomery tej rodaminu a rolę akceptorów pełnią jej dimery, zaś możliwe procesy to transfer energii od monomerów do dimerów, który może być poprzedzony migracją energii w zbiorze monomerów. Tworzenie agregatów wyższego rzędu można było zaniedbać w badanym zakresie stężeń z uwagi na zachowanie punktów izobestycznych w widmach absorpcji oraz przeprowadzoną szczegółowo analizę numeryczną całej rodziny widm absorpcji. Okazuje się dalej, że profile widm fluorescencji ujawniają także zmiany wraz ze wzrostem stężenia, polegające na pojawieniu się długofalowego pasma emisji, przy czym ze względu na bardzo małą gęstość optyczną próbek (cienkie filmy) nie są to zmiany wynikające z artefaktów w postaci efektów wtórnych, ale są związane z możliwością emisji niezbyt silnej fluorescencji z pasma J przez agregaty. Nakładanie widmowe fluorescencji agregatów z widmem absorpcji monomeru (**Rys. 1ab i Tab. 2 w pracy H1**) ujawnia dalsze kanały wędrówki energii wzbudzenia, w postaci transferu powrotnego od dimerów do monomerów, który może być poprzedzony migracją energii w zbiorze dimerów. Taki fluoryzujący agregat z pewną zdolnością do przekazania powrotnego energii do zbioru monomerów nazywa się czasem pułapką niedoskonałą dla energii wzbudzenia. Wartości promieni krytycznych w **Tabeli 2** wyraźnie pokazują, że transfer powrotny jest zjawiskiem wyraźnie słabszym niż transfer od donorów do akceptorów a jednak jak pokazała przeprowadzona analiza nie może być bezkarnie zaniedbany.

Rysunki 2ab i 3ab w pracy H1 prezentują wyniki wygaszania stężeniowego i depolaryzacji stężeniowej fluorescencji. Analiza wyników doświadczalnych została przeprowadzona w oparciu o symulacje Monte Carlo oraz dwa modele przekazu energii: uwzględniający powrotny przekaz energii oraz prostszy model zaniedbujący ten efekt. W wyniku przeprowadzonej analizy można wysnuć by było następujące wnioski:

- a) Model zaniedbujący powrotny przekaz energii nie opisuje prawidłowo danych doświadczalnych szczególnie w zakresie wysokich stężeń. Przewiduje on silniejsze wygaszanie stężeniowe fluorescencji niż otrzymane eksperymentalnie oraz wyraźnie zaniżone wartości anizotropii emisji w zakresie wysokich stężeń. W szczególności na **Rys.3a (praca H1)** w ogóle nie jest widoczny efekt repolaryzacji fluorescencji charakterystyczny dla układów z pułapkami doskonałymi.
- b) Model hoppingowy uwzględniający przekaz powrotny energii bardzo dobrze opisuje wyniki wygaszania stężeniowego w tym układzie w całym zakresie stężeń natomiast opis depolaryzacji stężeniowej fluorescencji można uznać za jakościowo zadowalający i znacznie lepszy niż uzyskany za pomocą prostszego modelu zaniedbującego powrotny transfer.
- c) Symulacje Monte-Carlo obu charakterystyk wykazują dobrze opisują doświadczenia w obu typach doświadczeń w pełnym zakresie stężeń (z jakością zbliżoną do przewidywań modelu teoretycznego uwzględniającego powrotny transfer energii).

Przeprowadzona analiza pozwoliła na oszacowanie wydajności kwantowej dimerów, która okazała się dość niska i wynosiła odpowiednio 0.03 w temperaturze 293 K i 0.015 dla 333 K. W podwyższonej temperaturze, ze względu na wygaszanie temperaturowe fluorescencji i niższe stężenie dimerów w układzie, proces powrotnego transferu energii jest mniej wydajny czego efektem jest mniejsza rozpiętość krzywych teoretycznych uzyskanych z obu modeli. Zgodność przewidywań modelu uwzględniającego powrotny transfer oraz wyników symulacji Monte-Carlo i wspólny dobry opis danych doświadczalnych pokazują, że efektu tego nie można zaniedbać przy analizie wyników, nawet jeśli jest to efekt stosunkowo słaby.

Przeprowadzona analiza może być pewnym punktem odniesienia do oceny zachowania innych specyficznych układów fluoryzujących np. agregujących hybrydowych układów porowatych, zawierających fluorofory w wysokim stężeniu. W dalszym ciągu zostanie m.in. omówiona **praca H4** dotycząca m.in. procesów transportu energii w hybrydowej cienkowarstwowej matrycy porowatej domieszkowanej molekułami rodaminą 6G.

Luminezujące materiały hybrydowe odgrywają ważną rolę w projektowaniu i wytwarzaniu materiałów funkcjonalnych, biosensorów, nanomedycynie, implantologii, fotokatalizie [52, 53]. Są obiecujące jako nośniki substancji aktywnych biologicznie i medycznie. Jednym z rodzajów nowoczesnych materiałów hybrydowych, posiadających żądane charakterystyki optyczne i mechaniczne przez długi okres, są te otrzymane niskotemperaturową technologią zol-żel. Metoda ta jest prosta, pozwala na otrzymanie powtarzalnych, trwałych materiałów pozwalających na inkorporację licznych molekuł o różnym znaczeniu aplikacyjnym [54, 55].

Na pierwszy rzut oka wydać by się mogło, że do opisu procesów transportu energii w amorficznych układach hybrydowych można stosować identyczną metodologię opisu jak opisaną wyżej w polimerach. Jednak okazuje się, że ze względu na niejednorodną mikroskopowo strukturę matrycy w pewnych jej mikroobszarach dochodzi do znacznego podwyższenia lokalnego stężenia molekuł barwnika a w innych obniżenia w stosunku do przewidywanego średniego stężenia wynikającego z liczby rozpuszczonych pierwotnie molekuł i objętości końcowej próbki. Na porowatość struktury (gęstość rozmieszczenia porów) można wpływać przez odpowiedni dobór składników procesu zol-żel, warunki reakcji i dobór katalizatorów.

Istotnie, podczas moich badań nad inkorporacją różnych barwników organicznych do cienkich warstw nieorganicznych na bazie SiO_2 , TiO_2 i innych okazało się, że mimo wykorzystywanych przeze mnie stosunkowo niskich stężeń molowych barwników, charakterystyki widmowe części badanych układów nie odpowiadają widmom tych molekuł w postaci monomerowej znanych z roztworów zaś wykazują cechy układów częściowo zagregowanych. We wspomnianych matrycach nieorganicznych obserwowałam dodatkowe pasma w widmach absorpcji czy wzbudzenia fluorescencji odpowiadające zmianom typowym dla agregatów, ale widoczne w roztworach czy polimerach dla znacznie wyższych stężeń. Podobnie obserwowałam skrócenie średniego czasu życia fluorescencji i odchylenie funkcji zaniku natężenia fluorescencji od przebiegu jednowykładniczego. Suma tych wstępnych obserwacji i wyników w kontekście porównałości uzyskiwanych struktur skłoniła mnie do zaplanowania eksperymentów pozwalających ocenić jakich w danych warunkach eksperymentu można oczekiwać średnich stężeń lokalnych w takich materiałach i jak takie podwyższone lokalnie stężenia przekładają się na procesy przekazu energii i jej pułapkowania. Oszacowanie średnich lokalnych stężeń luminoforów w takich niejednorodnych układach jest w moim przekonaniu istotne przy opisie własności optycznych tego typu materiałów, procesów w nich zachodzących i ich późniejszych zastosowań. Jak się okazało zjawisko bezpromienistego przekazu energii bardzo dobrze nadaje się do przeprowadzenia tego typu oszacowania. Metoda pozwalająca określać średnie stężenie lokalne barwnika została opisana w **pracach H3 i H4**. W **pracy H3** po raz pierwszy zaproponowałam i przetestowałam metodę wyznaczania średniego stężenia lokalnego barwnika w układzie dwuskładnikowym donor-akceptor. Motywacją do wykonania badań najpierw w układzie donor-akceptor, a dopiero potem w układach a agregacją było uzyskanie najpierw jak najprostszego układu do późniejszej analizy z możliwością zachowania lepszej kontroli nad stężeniami wyjściowymi donora i akceptora.

Do badań wybrałam parę rodamin: rodaminę 110 jako donor elektronowej energii wzbudzenia oraz rodaminę 101 jako akceptor, które zostały zainkorporowane do dwóch rodzajów cienkich matryc uzyskanych na bazie SiO_2 . Oba te barwniki agregują dopiero przy wysokich stężeniach molowych w badanych środowiskach. Podstawowe badania widm absorpcji i fluorescencji pokazały (**Rys. 1 w pracy H3**) częściowe nakładanie widm emisji donora i absorpcji akceptora, zatem w układzie tym spełnione są warunki konieczne do zachodzenia transferu energii donor-akceptor oraz wieloetapowej migracji donor-donor. Jednocześnie można pominąć powrotny transfer energii ze względu na zaniedbywalne nakładanie widma emisji rodamin 101 i absorpcji rodamin 110. Eksperymenty zostały przygotowane w taki sposób, że stężenie molowe donora $C_D = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l było ustalone i takie same dla wszystkich próbek a stężenie akceptora było zmienne od $C_A = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l do $C_A = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Na podstawie przeprowadzonych pomiarów spektroskopowych wyznaczyłam wartości promieni i stężeń krytycznych koniecznych do opisu transferu i ewentualnie migracji energii w badanym układzie ($R_{0DD} = 46 \text{ \AA}$, $R_{0DA} = 56 \text{ \AA}$; $C_{0DD} = 4,1 \cdot 10^{-3}$ mol/l i $C_{0DA} = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l).

Wyniki przeprowadzonych pomiarów ewolucji w czasie widm fluorescencji pokazały (**Rys. 3ab. i Tab. 1 w pracy H3**), że w przypadku metylowanej matrycy SiO_2 (Me- SiO_2) transfer energii jest bardziej wydajny w porównaniu do matrycy SiO_2 . Mając na uwadze te same wartości parametrów krytycznych dla obu matryc i te same stężenia donora i akceptora w obu matrycach, należałoby przypisać ten efekt wyższemu lokalnemu stężeniu akceptorów w matrycy Me- SiO_2 . Obserwowane w wynikach doświadczalnych przyspieszenie zaników fluorescencji i skrócenie średnich czasów życia donora jest rzeczywiście silniejsze dla matrycy Me- SiO_2 . Zaproponowana przeze mnie metoda wyznaczania średnich lokalnych

stężeń barwników w porowatych zol-żelowych matrycach wykorzystuje symulacje Monte Carlo procesu transferu energii wzbudzenia. Analiza polega na poszukiwaniu najlepszej zgodności wyników symulacji Monte Carlo zaników natężenia fluorescencji w obecności przekazu energii do doświadczalnych zaników natężenia fluorescencji, przy czym parametrem dopasowania w każdym przypadku jest stężenie donora i akceptora energii wzbudzenia (**Rys. 4 w pracy H3**). By zwiększyć wiarygodność dopasowania stężenie donora, które w każdej próbce powinno być jednakowe, przyjęto, że musi być identyczne dla każdego przebiegu symulacji. Przy tak narzuconych więzach uzyskano dobry i jednoznaczny formalnie i fizycznie opis wyników doświadczalnych.

W wyniku analizy wyznaczono średnie stężenia lokalne donora i akceptora w badanych matrycach (**Tab. 2 w pracy H3**), które okazały się około rząd wielkości większe niż wynikałoby to z jednorodnego rozkładu fluoroforów w matrycy. Jednocześnie na **Rys.3** w tej samej pracy można zobaczyć jak dalece przy takim nieuprawnionym założeniu rozkładu jednorodnego wyniki symulacji Monte Carlo odbiegają od danych doświadczalnych.

Jak opisałam wcześniej, przekaz energii wzbudzenia towarzyszy również procesom agregacji w układach stężonych, dlatego metodę wyznaczania lokalnych stężeń barwnika, opisaną i przetestowaną w pracy H3 zastosowałam po odpowiednich modyfikacjach do wyznaczenia średniego stężenia lokalnego dla fluoryzujących agregatów rodaminę 6G (**praca H4**). W tym przypadku rolę donora energii pełnił monomer rodaminę 6G, a rolę akceptora energii – agregaty tej molekuly. Profile widm absorpcji i fluorescencji otrzymane dla niskiego i wysokiego stężenia rodaminę 6G w matrycach na bazie SiO₂ z kwasowym katalizatorem (w odróżnieniu od zasadowego zastosowanego **w pracy H3**) znacznie się różnią (**Rys. 1ab w pracy H4**). Dla wysokiego stężenia molekuly w nanowarstwach krzemionkowych zaobserwowałam pojawienie się wyraźnego pasma po krótkofalowej stronie widma absorpcji (dla ok 500 nm) oraz poszerzenie widm fluorescencji i przesunięcie ich maksimum w stronę fal dłuższych. Występowanie dwóch pasm absorpcyjnych agregatu rodaminę 6G o podobnych położeniach i kształtach pasm jak w innych ośrodkach przemawia za przyjęciem, że są to dimery.

Po analizie rodziny widm absorpcji za pomocą własnego oprogramowania otrzymano widma absorpcji dimerów złożone z pasma H, położonego po krótkofalowej stronie maksimum pasma monomerowego oraz pasma J, położonego odpowiednio po stronie długofalowej. Na **Rys. 1ab (praca H4)** widać wspólne zakresy fal dla widma fluorescencji monomeru i absorpcji dimeru, jak również widma emisji dimeru i absorpcji monomeru, co pozwala stwierdzić, że w badanych układach może zachodzić zarówno prosty (od monomeru do agregatu) jak i powrotny (od agregatu do monomeru) transfer energii wzbudzenia.

Wyniki badań spektroskopii czasowo-rozdzielczej również potwierdziły odstępstwa od jednoskładnikowości układu wraz ze wzrostem stężenia barwnika w obu matrycach (**Rys. 3 w pracy H4**).

W celu wyznaczenia stężeń agregatów rodaminę 6G **w pracy H4** podobnie jak w przypadku układów donor-akceptor dokonano porównania doświadczalnie otrzymanych zaników natężenia fluorescencji z wynikami odpowiednich symulacji Monte Carlo, w której rozszerzono algorytm na proces powrotnego transferu energii wzbudzenia. Przyjmując za parametry najlepszego dopasowania stężenie monomerów i agregatów w określonej matrycy, uzyskano średnie wartości stężeń lokalnych agregatów i monomerów.

Rysunek 4 z pracy H4 przedstawia zasadnicze wyniki tej pracy wraz z wartościami stężeń dla których uzyskano najlepsze dopasowanie wyników symulacji Monte Carlo i danych doświadczalnych. Wraz ze wzrostem stężenia lokalnego barwnika w matrycy następuje silne przyspieszenie zaniku natężenia fluorescencji monomeru i skrócenie średniego czasu życia jego fluorescencji wskutek coraz silniejszego pułapkowania energii przez dimery. Warto zwrócić uwagę na przypadek najbardziej dynamicznie gasnących krzywych zaniku natężenia fluorescencji. Z widocznej pary krzywych ciągłych tylko jedna opisuje prawidłowo wyniki doświadczalne. Krzywe prawidłowo opisujące wyniki doświadczalne dla obu matryc powstały z uwzględnieniem w symulacji powrotnego transferu energii. Zaniedbanie tego efektu prowadzi do zbyt szybkiego zaniku natężenia emisji w stosunku do przebiegu eksperymentalnego.

Opracowana przeze mnie i doświadczalnie zweryfikowana metoda wyznaczania średnich stężeń lokalnych w nanowarstwach (**prace H3 i H4**) pokazała na przykładzie układu donor–akceptor oraz monomer–fluoryzujący agregat, że stężenia cząsteczek akceptora czy agregatów w porowatych układach mogą być kilkukrotnie wyższe niż w przypadku jednorodnego rozkładu cząsteczek w matrycy.

Podsumowując, prezentowane w pracach H1, H3 i H4 osiągnięcie naukowe polega na stworzeniu przeze mnie spójnego opisu bezpromienistego transportu energii w cienkowarstwowych układach hybrydowych (prace H3 i H4) i wykazaniu, że w porównaniu z dwuskładnikowym układem nieuporządkowanym (praca H1) opis ten musi być zasadniczo różny. Zasadnicza różnica – z punktu widzenia procesów transportu energii – polega na konieczności wzięcia pod uwagę niejednorodnego rozkładu fluoroforów w matrycach porowatych. Procesy bezpromienistego transportu energii zachodzą w nanoskali i jako takie są niezwykle czułe na lokalnie podwyższone stężenie. W szczególności opracowałam i przetestowałam metodę wykorzystującą symulacje Monte Carlo procesu transferu energii wzbudzenia do analizy zaników natężenia fluorescencji, pozwalającą wyznaczać średnie stężenia lokalne fluoroforów oraz agregatów w cienkowarstwowych hybrydowych materiałach porowatych.

Oprócz badań dotyczących bezpromienistego transportu energii, współpracowałam również w badaniach procesów agregacji w nowych silnie luminezujących materiałach hybrydowych powstałych na bazie ditlenku tytanu, ditlenku cyrkonu oraz ditlenku krzemu zawierających wydajne fluorofory organiczne [56,57]. W badaniach tych porównano między innymi własności otrzymanych materiałów w formie nanowarstw z uzyskanymi jako kserożele w objętości. Duże różnice w strukturze i topografii badanych materiałów w postaci nanowarstw i próbek objętościowych prowadzą do znacznych różnic obserwowanych charakterystyk spektroskopowych. Stwierdzono, że w przypadku próbek objętościowych agregacja molekuł barwnika jest znacznie silniejsza niż w przypadku materiału w formie nanowarstw. Ponadto próbki objętościowe wymagają szczególnej uwagi ze względu na możliwość występowania w nich efektów wtórnych, szczególnie gdy są badane procesy fotofizyczne zależne od stężenia fluoroforu. Tym samym udało się w pracach naszego zespołu wyjaśnić kontrowersje pojawiające się w literaturze naukowej dotyczącej roli agregacji i efektów wtórnych w materiałach hybrydowych. Prace te nie wchodzą do mojego cyklu habilitacyjnego.

Jak pokazałam w omówionych do tej pory pracach opis ilościowy przekazu energii w układach takich jak np.: porowate nanowarstwy jest trudniejszy niż w układach nieuporządkowanych.

Innym przykładem ciekawego i ważnego układu, w którym przeprowadziłam analizę zjawiska bezpromienistego przekazywania energii są sferyczne nieorganiczne nanocząstki obsadzone powierzchniowo organicznymi fluoroforami.

W pracach prezentowanych w ramach cyklu habilitacyjnego przedstawiłam zaproponowany przeze mnie model teoretycznego opisu zjawiska Försterowskiego rezonansowego transferu energii (FRET) na kulistych nanostrukturach (**praca H8**) oraz weryfikację jego wybranych aspektów na drodze doświadczalnej (**praca H9**).

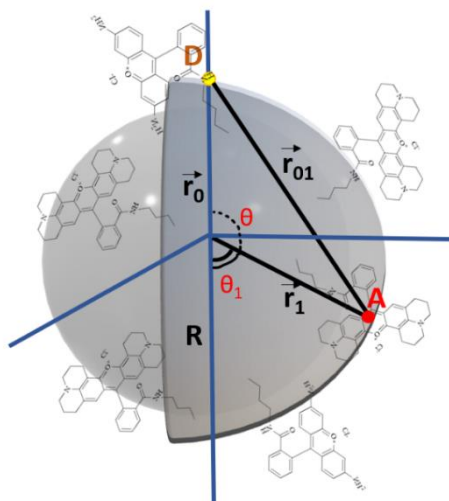
Bezpromienisty przekaz energii na kulistych nanostrukturach.

Praca H8 zawiera model teoretyczny opisujący przypadek transferu energii w jednym kroku dla dwuskładnikowego układu donor-akceptor umieszczonego na nanostrukturze sferycznej. Nanostruktury sferyczne, z dołączonymi fluoroforami różnych rodzajów, przypominają sztuczne systemy antenowe w nanoskali, mogą one również pełnić rolę szerokopasmowego źródła światła. Stanowią one także pewien punkt wyjścia do badań i projektowania wielofunkcyjnych kulistych układów rdzeń-otoczka, o różnych właściwościach zarówno rdzenia, jak i otoczki, dla których spektrum zastosowań jest bardzo szerokie [58, 59].

Proponowany przeze mnie w **pracy H8** model opisuje bezpromienisty transfer energii na sferycznej nanocząstce, do powierzchni, której są dołączone dwa rodzaje fluoroforów: donory (D) i akceptory (A), które mają znacznie mniejszy rozmiar niż nanocząstka. Jednym z przykładów takiego układu jest nanocząstka typu rdzeń-powłoka. Zakładamy, że nie występuje migracja energii między donorami i akceptorami ani transfer powrotny energii od akceptora do donora oraz że fluorofory są rozmieszczone losowo na powierzchni nanocząstki. W takim układzie wzbudzony donor przekazuje energię wzbudzenia do akceptora w jednym kroku. Ponadto zakładamy, że stężenie nanocząstek jest na tyle niskie, że można zaniedbać transfer wzbudzenia pomiędzy różnymi nanocząstkami.

Teoretyczną wielkością, która nas interesuje, jest gęstość prawdopodobieństwa $P(t)$, że donor, który został wzbudzony δ -impulsem światła w chwili $t = 0$, pozostanie nadal w stanie wzbudzonym w pewnej późniejszej chwili t . Wielkość ta jest rozwiązaniem równania różniczkowego, które uwzględnia procesy deaktywacji wzbudzonego donora, takie jak emisja fotonu i transfer energii do akceptorów. Zanik fluorescencji donora oblicza się poprzez uśrednienie funkcji $P(t)$ po rozkładzie przestrzennym akceptorów, przy uwzględnieniu stałej szybkości transferu energii od wzbudzonego donora D do niewzbudzonego akceptora A . Otrzymane wyrażenie na zanik natężenia fluorescencji zależy od promienia nanocząstki R i liczby akceptorów N (**równanie 17 w pracy H8**).

W większości badań eksperymentalnych trudno jest przygotować sferyczne nanocząstki o praktycznie identycznym promieniu. Dlatego, aby umożliwić stosowanie teoretycznych rozważań do szerszego zakresu danych eksperymentalnych, uwzględniłam probabilistyczny charakter rozmiarów nanocząstek. Otrzymany wcześniej zanik fluorescencji donora został dodatkowo uśredniony, przy założeniu rozkładu Gaussowskiego promieni nanocząstek o średniej wartości $\langle R \rangle$ i wariancji σ (**równanie 21 w pracy H8**).



Rysunek 4. Poglądowy schemat nanostruktury rdzeń powłoka z rozmieszczonymi molekułami donora (D) i akceptora (A) elektronicznej energii wzbudzenia. Wektory \vec{r}_0 , \vec{r}_1 – określają odpowiednio położenie donora i akceptora na powierzchni nanocząstki rdzeń-powłoka, wartość wektora \vec{r}_{01} – odległość pomiędzy donorem a akceptorem, natomiast R – promień nanostruktury. Kąt θ to kąt pomiędzy wektorami \vec{r}_0 i \vec{r}_1 natomiast θ_1 – kąt pomiędzy wektorem \vec{r}_1 a osią pionową układu współrzędnych.

Poprawność modelu została zweryfikowana poprzez porównanie przewidywanych wyników z rezultatami symulacji Monte Carlo, przy użyciu wcześniej opisanego algorytmu krok po kroku. W symulacji umieszczono jeden donora i N akceptorów równomiernie na powierzchni kuli o promieniu R . Zakłada się, że molekuly na powierzchni nanocząstki zachowują się jak punktowe dipole, a w stałej szybkości Förstera przyjęto uśredniony czynnik orientacyjny o wartości 0,476, co odpowiada układowi statycznych dipoli. Symulacje Monte Carlo zaniku natężenia fluorescencji przeprowadzono dla dwóch przykładowych nanostruktur o średnim promieniu $\langle R \rangle = 25$ nm (mniejsze nanocząstki) i $\langle R \rangle = 50$ nm (większe nanocząstki). Wartość promienia krytycznego R_0^{DA} wynosiła 5 nm i została zaczerpnięta z danych dla rzeczywistego układu R110- R101 (donor-akceptor).

Rysunek 1 w pracy H8 przedstawia porównanie wyników teoretycznych (opisanych **równaniem 17 w pracy H8**) z wynikami uzyskanymi za pomocą symulacji Monte Carlo dotyczącymi zaników natężenia fluorescencji w układach donor-akceptor z różną liczbą akceptorów (od 5 do 500), rozmieszczonych na nanostrukturach rdzeń-powłoka o dwóch różnych promieniach: (a) $R = 25$ nm i (b) $R = 50$ nm. Wyniki te wykazują znakomitą zgodność między obliczeniami teoretycznymi a wynikami symulacji Monte Carlo, zarówno dla małych, jak i dużych nanocząstek (w sensie wartości średnich ich promieni).

Warto zwrócić uwagę, że w przypadku mniejszych nanocząstek o promieniu $R = 25$ nm, nawet dla stosunkowo niewielkiej liczby akceptorów, zanik natężenia fluorescencji zachodzi bardzo szybko, co wynika z efektywnego transferu energii od donora do blisko położonych akceptorów. W przypadku większych nanocząstek rdzeń-powłoka ($R = 50$ nm) krzywe zaników natężenia fluorescencji różnią się nieznacznie dla małej i umiarkowanej liczby akceptorów, ponieważ średnia odległość między potencjalnie oddziałującymi molekułami jest w tym przypadku znacznie większa. To prowadzi do słabszego transferu energii między R110 a R101 w porównaniu do mniejszych nanocząstek przy tej samej liczbie akceptorów.

Analizując wyniki przedstawione na **rysunkach 1a i 1b (w pracy H8)** a także wykonując szereg dalszych szczegółowych obliczeń, które nie znalazły się już w tej pracy, mogłam zauważyć, że im mniejszy jest stosunek promienia nanocząstki (R) do promienia krytycznego na transfer energii wzbudzenia R_0^{DA} , tym szybszy jest zanik natężenia fluorescencji donora. To związane jest z faktem, że transfer energii do akceptorów głównie zachodzi w lokalnym sąsiedztwie wzbudzonej cząsteczki donora.

W warunkach laboratoryjnych trudno jest uzyskać nanostruktury o prawie identycznych promieniach, dlatego przeprowadzono badania mające na celu sprawdzenie, czy i w jakim stopniu rozkład promieni nanocząstek wpływa na transfer energii.

Na **rysunkach 2a i 2b (w pracy H8)** przedstawione zostały wyniki symulacji Monte Carlo zaniku natężenia fluorescencji donora w obecności transferu energii wzbudzenia pomiędzy losowo rozmieszczonymi molekułami D i A na powierzchni nanocząstek typu rdzeń-powłoka. Zanik fluorescencji donora został przedstawiony jako funkcja liczby akceptorów dla wybranych wartości parametrów rozkładu Gaussa promieni nanocząstek rdzeń-powłoka: (a) wartość średnia $\langle R \rangle = 25$ nm i wariancje odpowiednio: $\sigma = 2,5$ nm oraz $\sigma = 5$ nm; (b) wartość średnia $\langle R \rangle = 50$ nm i wariancje odpowiednio $\sigma = 5$ nm i $\sigma = 10$ nm (tj. przy stałym względnym odchyleniu standardowym σ wynoszącym 10% i 20%). Z **rysunku 2a** wynika, że zanik fluorescencji donora staje się nieco wolniejszy w miarę wzrostu odchylenia standardowego rozkładu Gaussa promieni nanocząstek w symulacji Monte Carlo, w porównaniu do wyników symulacji Monte Carlo z ustalonym promieniem nanocząstki R równym średniej wartości $\langle R \rangle$. Ten efekt staje się bardziej wyraźny wraz ze zwiększeniem liczby akceptorów, a dla $N > 100$ nie można go zaniedbywać. Natomiast dla większych nanocząstek o średnim promieniu $\langle R \rangle = 50$ nm z odchyleniem standardowym wynoszącym 10% i nawet 20% (**Rys. 2b w pracy H8**), ten efekt jest zaniebdywalnie mały, nawet dla dużej liczby akceptorów. **Rysunki 2a i 2b** pokazują również, jak skutecznym narzędziem w opisie trudnych układów są symulacje Monte Carlo. Wyniki symulacji Monte Carlo w przypadku większych nanocząstek o jednakowym promieniu $R = 50$ nm niewiele różnią się od wyników symulacji Monte Carlo uwzględniających rozkład Gaussa ich promieni o wartości średniej $\langle R \rangle = 50$ nm z odchyleniem standardowym wynoszącym 10% i 20%. Natomiast ta zgodność wyraźnie maleje, gdy mamy do czynienia z małymi nanocząstkami z dużą ilością podłączonych do nich akceptorów. Na podstawie **Rysunku 3 (w pracy H8)** stwierdzono silną nieliniową zależność zaniku fluorescencji donora od ilorazu promienia rdzenia-powłoki do promienia krytycznego Förstera R/R_0^{DA} , dla ustalonych czasów, na przykład $t/\tau_{0D} = 1$.

Porównanie wyników symulacji Monte Carlo oraz ogólnego teoretycznego modelu (**równanie 21 w pracy H8**) dla wybranych liczb akceptorów oraz różnych parametrów rozkładu Gaussa promieni nanocząstek typu rdzeń-powłoka o wartościach $R = 25$ nm i $R = 50$ nm zostało zaprezentowane na **rysunkach 4 a-d (praca H8)**. Jasno widać, że teoretyczne obliczenia oparte na równaniu 21 doskonale korespondują z wynikami symulacji Monte Carlo, co jest szczególnie wyraźne nawet przy dużych liczbach cząsteczek i znaczących odchyleniach standardowych. To stanowi potwierdzenie poprawności przyjętego modelu teoretycznego.

Dodatkowo w pracy porównano wyniki symulacji MC oraz teorii (**równanie 21 w pracy H8**) dla średnich czasów życia donorów przypadkowo rozłożonych na powierzchni kuli o promieniu 25 nm i 50 nm (**Rys.**

5 w pracy H8). Wyniki zaprezentowano w funkcji liczby akceptorów dla wybranych parametrów rozkładu Gaussa. Ponownie obserwujemy bardzo dobrą zgodność wyników symulacji z teorią. Podobnie, jak to miało miejsce w przypadku zaników natężenia fluorescencji donora, również w przypadku średnich czasów życia donora uwzględnienie rozkładu wielkości promieni nanocząstek prowadzi do wzrostu wartości ich średnich czasów życia donora. Efekt ten jest zgodnie z oczekiwaniami większy dla małych nanocząstek o promieni $R = 25$ nm (**Rys. 5a w pracy H8**) gdzie obserwujemy prawie dwukrotny wzrost względnego średniego czasu życia donora. Dla dużych nanocząstek $R = 50$ nm efekt jest bardziej subtelny, natomiast w obu przypadkach widać, że dla ustalonej liczby akceptorów, czas życia wydłuża się wraz ze wzrostem wariancji rozkładu Gaussa.

Stworzenie tego typu modelu teoretycznego miało na celu nie tylko wypełnienie luki w teoriach opisu bezpromienistego transferu energii, ale również możliwość jego późniejszego świadomego zastosowania w celu oszacowania np. średniej liczby fluoroforów obsadzających nanocząstki lub uzyskania informacji na temat typu rozkładu wielkości zsyntetyzowanych nanocząstek (niekoniecznie musi to być zawsze rozkład Gaussa). Przykładem kulistych nanostruktur są nanostruktury typu rdzeń-powłoka. Struktury te składają się z przynajmniej dwóch komponentów, często różniących się od siebie pod względem chemicznym, fizycznym bądź strukturalnym. Składniki te posiadają właściwości materiałów, które je tworzą, jak również te, które wynikają z oddziaływań między nimi. Zewnętrzna otoczka chroni rdzeń przed czynnikami fizycznymi bądź chemicznymi wynikającymi z kontaktu z otoczeniem oraz poprawia jego stabilność albo po prostu nadaje materiałowi nową funkcjonalność (np. zdolność do emisji światła) [58,59]. Dodatkowo powlekanie rdzenia odpowiednimi warstwami może poprawić reaktywność, stabilność termiczną i oksydacyjną, zabezpieczyć przed zjawiskiem agregacji, czy zmniejszyć cytotoksyczność syntetyzowanych układów. Odpowiednio dobrana otoczka stwarza również możliwość dalszej modyfikacji nanostruktur w sposób zależny od obszaru ich późniejszych zastosowań np. tworzenia układów antenowych. Proces modyfikacji otoczki może zachodzić poprzez podłączenie do niej związków chemicznych poprzez wytworzenie trwałych wiązań kowalencyjnych bądź oddziaływań elektrostatycznych i sił Van der Waalsa (**praca H9**). Ze względu na te wszystkie ciekawe własności nanostruktur rdzeń-powłoka, umożliwiające w przyszłości kontynuacje badań z ciekawymi układami wieloskładnikowymi wybrałam je do weryfikacji teoretycznego modelu transferu elektronowej energii wzbudzenia na kulistych nanostrukturach opisanego w **pracy H9**. Wyniki zostały opisane w **pracy H9** cyklu habilitacyjnego. Przy współpracy z Wydziałem Chemii UG został wykonany zaprojektowany przeze mnie układ, w którym do specjalnie w tym celu zmodyfikowanej powierzchni nanostruktur $\text{TiO}_2@SiO_2$ zostały podłączone fluorofory: rodaminy 110 jako donor energii wzbudzenia oraz rodamina 101 jako jej akceptor. Otrzymany nanokompozyt oznaczono w pracy jako $\text{TiO}_2@SiO_2-(CH_2)_3-NH-D/A$. Ponieważ wydajność transferu energii zależy między innymi od liczby fluoroforów i odległości międzycząsteczkowej, przygotowano dwa typy próbek silnie różniące się stosunkiem liczby donorów do liczby akceptorów, aby rozpatrzyć dwa interesujące przypadki: typowego przekazu energii w jednym kroku albo wieloetapowej migracji energii zakończonej transferem energii do akceptorów. Wariant, w którym cząsteczki były kowalencyjnie związane z nanocząstką $\text{TiO}_2@SiO_2$ w stosunku 1 cząsteczka donora do 350 akceptorów, został oznaczony jako D_{TRA} , podczas gdy struktura, w której 350 donorów przypada na 1 akceptor, oznaczono jako D_{MIGA} .

Po opisie syntezy i własności otrzymanych nanostruktur, w pracy zostały zaprezentowane zaniki natężenia fluorescencji dla tych dwóch antenopodobnych układów (D_{TRA} , D_{MIGA}) a następnie sprawdzono ich zgodność z modelem teoretycznym jednoetapowego transferu energii z uwzględnieniem rozkładu

wielkości nanocząstek omówionym dokładnie **w pracy H9 (Rys. 5ab pracy H9)**. Dodatkowo, spójność modelu przetestowano metodą symulacji Monte Carlo.

W przypadku układu $D_{MIG}A$ mamy do czynienia praktycznie z emisją przez donory, dlatego obserwowany na rys 5a (**w pracy H9**) zanik jest niemal jednowykładniczy z czasem zaniku fluorescencji 3,82 ns. Inna sytuacja ma miejsce dla układu $D_{TR}A$, tu zanik jest niewykładniczy, a spadek natężenia fluorescencji donora znacznie szybszy niż dla układu $D_{MIG}A$. Jest to wynikiem pułapkowania energii wzbudzenia przez blisko położone akceptory (bez migracji energii w zbiorze donorów). Rys 5b oprócz wyników doświadczalnych przedstawia wyniki uzyskane na podstawie modelu teoretycznego (**równanie 21 w pracy H8**) i wyniki symulacji Monte-Carlo przeprowadzone w oparciu następujące parametry transferu energii: $R_0^{DA} = 5$ nm, $\eta_{0D} = 0,98$, $\tau_{0D} = 3,82$ ns, $\langle \kappa^2 \rangle = 0,476$. Do weryfikacji danych doświadczalnych wykorzystyłam model uwzględniający probabilistyczną naturę rozkładu promieni nanostruktur poprzez zastosowanie rozkładu Gaussa dla promieni nanocząstek, ponieważ jak pokazano na **Rys. 1 (praca H9)** w badanym układzie nie mamy do czynienia z jednakowymi nanocząsteczkami a pewnym statystycznym rozkładem ich promieni, który został wykonany na podstawie zdjęć nanocząstek otrzymanych dzięki transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Jak widać rozkład jest niemal symetryczny z maksimum dla $R = 75$ nm i szerokości połówkowej 13 nm.

Zarówno w przypadku modelu teoretycznego jak i symulacji MC, przyjmując za promień sferycznych nanocząstek promień $R = 75$ nm, najlepszą zgodność dopasowania z wynikami doświadczalnymi otrzymano dla obsadzenia nanocząstki w stosunku 1 cząsteczka donora do 335 akceptorów.

Liczba ta okazała się bardzo zbliżona do oszacowanej na $1/350$ podczas niezależnej procedury eksperymentalnej opisanej w pracy [60].

Dodatkowo w pracy zaprezentowałam wyniki symulacji MC średniej liczby przeskoków energii wzbudzenia w zbiorze donorów, kiedy mamy do czynienia z silną migracją energii (**Rys. 6 w pracy H9**). Można zauważyć, że w warunkach eksperymentalnych ($\langle R \rangle = 75$ nm) migracja energii jest procesem bardzo intensywnym i wzbudzenie może przeskakiwać wielokrotnie (średnia liczba przeskoków wynosi około 1325). Jednocześnie z **Rys. 7 (praca H9)** widać, że pomimo dużej liczby przeskoków między donorami energia wzbudzenia pozostaje zlokalizowana stosunkowo blisko miejsca wzbudzenia początkowego, o czym świadczy wartość względnego średniego przesunięcia kwadratowego energii wzbudzenia w procesie migracji energii dla $N = 335$ donorów. Jest to prawdopodobnie wynikiem silnej remigracji wzbudzenia na sferycznej nanocząstce, co wskazuje na niemarkowski charakter tego procesu stochastycznego.

Podsumowując prezentowane w pracach H8 i H9 osiągnięcie naukowe polega na stworzeniu modelu teoretycznego opisującego przypadek transferu energii w jednym kroku dla dwuskładnikowego układu donor-akceptor umieszczonego na nanocząstce sferycznej z uwzględnieniem rozkładu promieni tych nanocząstek i doświadczalnym potwierdzeniu jego skuteczności w opisie wyników doświadczalnych. Ponadto na drodze symulacji Monte-Carlo udało się poprawnie opisać wyniki doświadczalne układu, w którym transfer energii jest poprzedzony jej wieloetapową migracją.

Obecnie pracuję nad modelem analitycznym opisującym wieloetapową migrację energii, po której następuje bezpromienisty transfer energii wzbudzenia również na sferycznej nanocząstce z chemicznie połączonymi donorami i akceptorami. W celu uzyskania przybliżonego wyrażenia na zanik natężenia fluorescencji donora zastosowałam trójciałowe przybliżenie Padé w samouzgodnionym modelu diagramatycznym. Wyniki tego modelu są obecnie weryfikowane za pomocą symulacji Monte Carlo i danych doświadczalnych na reprezentatywnym układzie donor-akceptor umieszczonym na kulistej nanocząstce. Wstępne rezultaty są bardzo obiecujące dla niewielkiej i umiarkowanej liczby fluoroforów na powierzchni nanocząstki ($N < 75$).

Czynnik orientacyjny i jego wpływ na niektóre własności bezpromienistego przekazu energii.

Z reguły przyjmuje się, że bezpromienisty transfer energii zachodzić może na odległościach do 10 nm między oddziałującymi molekułami, przy czym przy tak dużej odległości jest on już na ogół bardzo mało wydajny. W ostatnich latach odnotowuje się potrzebę zwiększenia użytecznego zakresu przekazywania energii donor-akceptor, między innymi ze względu na duże znaczenie tego procesu dla badań konformacyjnych makromolekuł biologicznie czynnych. Pewien jakościowy sukces w tym zakresie osiągnięto wykorzystując zjawisko indukowanego światłem oddziaływania momentów dipolowych przejścia fluoroforów z plazmonami powierzchniowymi na nanostrukturach metalicznych. Wciąż jednak wiele trudności nastrocza spójny opis analityczny i numeryczny mechanizmu takiego wzmacniania transferu energii. W szczególności wyprowadzenie uniwersalnego wyrażenia na stałą szybkości na transfer energii w funkcji odległości oddziałujących emiterów w obecności plazmonów powierzchniowych uwzględniającego różne konfiguracje geometryczne oddziałujących molekuł jest bardzo skomplikowanym zadaniem. Dlatego na razie badania w tym nurcie mają głównie charakter jakościowy i trudno przy ich pomocy rozszerzyć zakres „linijki spektroskopowej” [20], której mianem określa się często w nanoskali transfer energii.

Zatem ważnym zadaniem pozostaje próba stworzenia alternatywnej potencjalnej metody, dzięki której można spróbować zwiększyć efektywny zasięg przekazu energii. Zadawalający wynik jakościowy uzyskali autorzy w pracy (Koushik, S. V.; Blank, P. S.; Vogel, S. S. *PLoS One* 2009, 4 (11), e8031.) [61], gdzie jeden akceptor zastąpiono dwoma lub trzema molekułami, uzyskując w ten sposób średnie zwiększenie zasięgu transferu energii. W **pracy H2** postanowiliśmy zaprojektować model układu, gdzie ideowo na polipeptydzie czy białku rozmieszcza się kilka blisko siebie zlokalizowanych i nie agregujących ze sobą akceptorów, działających jak system antenowy ściągający energię wzbudzenia z pojedynczego donora. Odległość pomiędzy akceptorami rozmieszczonymi na pojedynczej biomakromolekule stanowi niewielką część średniej odległości pomiędzy donorem a zbiorem akceptorów, mamy więc do czynienia z układem donor – grupa blisko zlokalizowanych akceptorów.

Wówczas dynamikę takiego układu można opisać za pomocą równań **1, 2 (praca H2)**, w których uwzględnia się procesy: promienistej i bezpromienistej dezaktywacji stanu wzbudzonego donora ze stałą szybkości $1/\tau_{0D}$ oraz transfer energii od donora do akceptorów ze stałą szybkości w^{DA_i} .

Rozwiązanie tego układu równań w prosty sposób prowadzi do wyrażen na zanik natężenia fluorescencji donora oraz jego wydajność kwantową w obecności przekazu energii do silnej akceptorowej pułapki

(**wyrażenia 6 i 7 w pracy H2**). Podobnie jak w pozostałych wcześniej omówionych pracach zweryfikowano pozytywnie poprawność uzyskanych wyrażeń za pomocą metody symulacji Monte Carlo opisanej szczegółowo we wcześniejszej części autoreferatu.

Uzyskany efekt jest widoczny na **Rys. 2 w pracy H2** przedstawiającym przykładowy przebieg względnej wydajności kwantowej fluorescencji donora w funkcji odległości oddziałujących donora i pułapki dla kilku pułapek o różnej liczności akceptorów. Krzywe ciągłe odpowiadają względnej wydajności kwantowej donora przy losowej i statycznej orientacji momentów przejść akceptorów. Zespół krzywych ciągłych na tym rysunku wskazuje na możliwość wyraźnego zwiększenia efektywnego zasięgu przekazywania energii, np. dla układu donor-pułapka złożona z dziesięciu akceptorów przy średniej odległości oddziałujących indywiduów $R = 11$ nm z danych na rysunku można szybko oszacować, że wydajność przekazu energii wynosi około $\frac{1}{2}$ jest więc bardzo wysoka przy odległości, dla której w klasycznym przypadku transferu od donora do pojedynczego akceptora energii jest już bardzo słaby.

Pociągającym, lecz na pewno znacznie trudniejszym w realizacji praktycznej rozszerzeniem tego prostego modelu był pomysł, który zaproponowałam polegający na zbadaniu wydajności przekazywania energii od wzbudzonego donora do opisanej pułapki akceptorowej, ale o zorientowanych równolegle momentach przejść wszystkich akceptorów. Ten przypadek ilustruje zbiór krzywych przerywanych na **Rys. 2 (praca H2)**. W tym przypadku nie można było zaproponować już rozwiązania analitycznego tego problemu, ale można było wykonać symulacje Monte Carlo dla kilku pułapek o różnych liczbach akceptorów. W tym przypadku transfer energii donor-pułapka złożona z dziesięciu akceptorów ma wydajność około $\frac{1}{2}$ dla znacznie większej odległości $R = 16$ nm a przy odległości 20 nm wydajność ta spada do ok. 0.2, co wydaje się jeszcze sensowną górną granicą, przy której można jeszcze o nim wnioskować.

Jestem oczywiście świadoma, że podczas projektowania rzeczywistych układów antenowych pojawia się szereg kłopotów np.: ograniczona ilość akceptorów, które możemy połączyć do makromolekuły, możliwa agregacja podłączonych akceptorów czy kłopoty z orientacją momentów przejść. Jednak ogromny postęp w technologiach chemicznych i materiałowych może sprawić, że zaproponowany pomysł zostanie wykorzystany w praktyce.

Geneza samego pomysłu bierze się natomiast z innych badań, które prowadziłam zarówno podczas realizacji swojej pracy doktorskiej jak i w okresie po doktoracie. Badania te dotyczyły migracji energii w jednoosiowo zorientowanych polimerach (przed doktoratem) jak i transferu energii w układach dwuskładnikowych donor-akceptor (po doktoracie). Już badania w układach jednoskładnikowych w jednoosiowo zorientowanych polimerach pokazały, że znaczne uporządkowanie kierunków momentów przejść oddziałujących molekuł prowadzi do ekstremalnych zmian w przebiegach widm anizotropii emisji. Dalsze badania eksperymentalne w częściowo uporządkowanych układach donor-akceptor w jednoosiowo zorientowanych polimerach (**praca H5**) pokazały, że nawet nieznaczne i odmienne uporządkowanie kierunków momentów przejść oddziałujących molekuł donora i akceptora prowadzi do dużych zmian w przebiegach widm anizotropii emisji.

Folie polimerowe są medium, w którym możemy w dosyć łatwy sposób kontrolować uporządkowanie fluoroforów uczestniczących w przekazywaniu energii wzbudzenia, dlatego posłużyły w **pracy H5** do analizy wpływu wzajemnej orientacji kierunków dipolowych momentów przejść donora i akceptora na

proces transferu energii. Podczas procesu wyciągania folii polimerowej wzdłuż danego kierunku zewnętrznego momenty przejść liniowo wydłużonych fluoroforów wykazują silną tendencję do orientacji wzdłuż tego kierunku. Do opisu kąowego rozkładu kierunków podłużnych osi liniowych molekuł przy danym stopniu rozciągnięcia zastosowano funkcję Tanizaki, która łączy stopień uporządkowania momentów dipolowych przejść w stanie podstawowym molekuł ze stopniem jednoosiowo rozciągniętego filmu PVA [62]:

$$f_g(\vartheta_j) = R_s^2 \sin \vartheta_j \left\{ 1 + (R_s^2 - 1) \sin^2 \vartheta_j \right\}^{\frac{3}{2}} \quad (35)$$

gdzie ϑ_j oznacza kąt, jaki tworzy podłużna oś j -tej drobin z kierunkiem orientacji matrycy polimerowej, R_s – stopień rozciągnięcia polimeru.

We wszystkich teoriach przekazywania energii wzbudzenia w układach nieuporządkowanych obowiązuje założenie, że wkład do obserwowanej anizotropii emisji wnoszą jedynie molekuły pierwotnie wzbudzone wiązką światła liniowo spolaryzowanego. Okazuje się, że zmiana geometrii układu prowadzi do niespełnienia tego założenia i zmian ilościowych i jakościowych przebiegów stężeniowych i czasowych anizotropii emisji. W **pracy H5** zaprezentowano wyniki doświadczalne i wyniki symulacji Monte Carlo dla trzech różnych przypadków orientacji dipolowych momentów przejścia molekuł w układach donor-akceptor.

Każdy z nich zachowywał się inaczej ze względu na specyficzną orientację momentów przejścia donora i akceptora. Dla układu wydłużonych liniowych fluoroforów DOCI-DTCI (donor-akceptor) momenty przejścia dla obu molekuł były skierowane równolegle do długiej osi molekuły (co potwierdziły wyniki badań liniowego dichroizmu), i orientowały się w matrycy polimerowej w kierunku jej rozciągania, natomiast układ DOCI-R101 (donor-akceptor) charakteryzował się wysokim stopniem orientacji momentów przejść molekuł donora i niskim akceptora w rozciągniętej folii polimerowej. W przypadku pary akrydon-DOCI (donor-akceptor) kierunek momentu przejścia dla donora jest skierowany prostopadle do dłuższej osi molekuły.

Jak pokazano w **pracy H5**:

- dla wydłużonych molekuł (DOCI, DTCI) preferencyjne ustawienie momentów przejść molekuł donora i akceptora ze względu na kierunek rozciągania matrycy polimerowej powoduje, że anizotropia emisji w paśmie akceptora jest silnie zachowana w uporządkowanym jednoosiowo polimerze, mimo przeniesienia energii od donora do akceptora (**Rys. 1a w pracy H5**). W polimerze nieuporządkowanym widoczny jest klasyczny efekt depolaryzacji fluorescencji w paśmie akceptora.
- dla układu DOCI-R101 (**Rys. 1b w pracy H5**) widoczna jest silna depolaryzacja światła fluorescencji w paśmie akceptora będąca wynikiem przekazu energii od molekuł donora zorientowanych w kierunku rozciągania polimeru do przypadkowo rozłożonych w polimerze molekuł akceptora. Ze względu na znacznie lepszą orientację momentów przejść donora niż akceptora w jednoosiowo zorientowanej matrycy anizotropia emisji w paśmie donora rośnie ze wzrostem stopnia uporządkowania matrycy do wyraźnie większych wartości niż w przypadku akceptora.

- w przypadku trzeciego układu akrydon-DOCI (**Rys. 1c w pracy H5**) o orientacji momentów przejść molekuł donora prostopadłej do długiej osi molekuly, przy wzbudzeniu w paśmie donora i obserwacji anizotropii fluorescencji w paśmie akceptora dla układu nieuporządkowanego obserwujemy niemal całkowitą depolaryzację fluorescencji w wyniku przekazu energii od molekuł donora do statystycznie rozmieszczonych molekuł akceptora. Jednak patrząc bardziej szczegółowo na **Rys. 1c** możemy zauważyć, że anizotropia emisji w paśmie fluorescencji donora w układzie uporządkowanym zachowuje się w sposób zupełnie odmienny niż w pierwszych dwóch przypadkach: obniża się ona wraz ze wzrostem stopnia rozciągnięcia matrycy ze względu na coraz silniejszy efekt orientacji momentu przejścia cząsteczek akrydonu w kierunku prostopadłym do kierunku rozciągania polimeru. Jednocześnie w paśmie fluorescencji akceptora (przy wzbudzaniu donora) występuje znaczny efekt repolaryzacji fluorescencji, tym silniejszej im większa krotność rozciągnięcia folii polimerowej, co ma związek z coraz silniejszą orientacją momentów przejść cząsteczek akceptora w kierunku rozciągania filmu. Dodatkowo należy zauważyć, że anizotropia emisji w paśmie fluorescencji akceptora nawet w układzie o silnej orientacji momentów przejść akceptora ($R_S = 5$) nie osiąga nawet w przybliżeniu tak wysokich wartości bezwzględnych jak dla układów przedstawionych uprzednio. Przyczyny tego zjawiska znajdują swe źródło we wkładzie fluorescencji donora do całkowitej fluorescencji obserwowanej w zakresie większych długości fal (pasmo fluorescencji akceptora).

Na podstawie omówionych powyżej przebiegów anizotropii emisji dla badanych układów widać doświadczone potwierdzenie ogromnej roli czynnika orientacyjnego w zachowaniu bądź niezachowaniu wysokiej anizotropii emisji po transferze energii od donora.

Tabela 1 (praca H5) pokazuje, że jednoosiowe rozciąganie matrycy polimerowej prowadzi do znacznych zmian wartości średniego czynnika orientacyjnego. W układach wieloskładnikowych – odmiennie niż w przypadku układów nieuporządkowanych, bądź jednoskładnikowych uporządkowanych – występuje większa liczba średnich czynników kątowych, np. donor-donor czy donor-akceptor, często znacznie różniących się między sobą wartością (w zależności od przestrzennego rozkładu kierunków momentów przejść oddziałujących indywiduów). Uśrednione wartości czynnika kątowego w jednoosiowo zorientowanej matrycy polimerowej mogą znacznie się różnić od dobrze znanych wartości z układów nieuporządkowanych (0,476 – dla statycznego rozkładu nieuporządkowanych dipoli) i przyjmować wartości znacznie większe (np. $\langle \kappa_{DA}^2 \rangle = 1,25$, przypadek DOCI-DTCl, $R_S = 5$), bądź mniejsze (np. $\langle \kappa_{DA}^2 \rangle = 0,43$, przypadek akrydon-DOCI, $R_S = 5$). Prowadzi to do zwiększenia/zmniejszenia wartości odpowiedniego promienia krytycznego na przekaz energii wzbudzenia. Do podobnych wniosków prowadzi analiza innych wartości uśrednionych czynników orientacyjnych na migrację energii w zbiorze donorów a także migrację w zbiorze akceptorów pokazanych w Tabeli 1.

Wyniki zaników natężenia anizotropii emisji dla donora lub akceptora energii wzbudzenia (**Rys. 2 i 3 w pracy H5**) potwierdzają wyniki polaryzacyjnej spektroskopii stacjonarnej i wskazują również na podobne w charakterze znaczne różnice w przebiegach dla układów uporządkowanych i nieuporządkowanych. Ich podsumowanie sprowadza się do następujących wniosków:

- dla układów nieuporządkowanych (DOCI-DTCl) zanik anizotropii emisji jest szybszy niż dla uporządkowanych i maleje do niskich wartości (**Rysunek 2 w pracy H5**). W układzie uporządkowanym anizotropia emisji akceptora (DTCl) w badanym zakresie czasowym wcale nie maleje a utrzymuje się na w przybliżeniu stałym wysokim poziomie. Dzieje się tak ze względu na preferencyjne ustawienie

dipolowych momentów przejścia względem wektora elektrycznego światła wzbudzającego w układzie uporządkowanym które powoduje, że wyjściowa polaryzacja światła jest długo zachowana. Oznacza to np. możliwość przechowania informacji optycznej o kierunku wektora elektrycznego światła wzbudzającego w układzie.

- efekt transferu energii od donora do akceptora w przypadku układu akrydon-doci (**Rysunek 3 w pracy H5**) ma miejsce między populacjami o zupełnie różnych orientacjach momentów przejść obu składników. Zanik anizotropii emisji w paśmie fluorescencji donora w układzie uporządkowanym w sposób zupełnie nietypowy przebiega od niższych wartości początkowych w porównaniu do zaniku anizotropii emisji w paśmie fluorescencji akceptora. Jest to wynik w pełni zgodny jakościowo z opisanym wcześniej dla widm anizotropii emisji tego układu (**Rys. 1c praca H5**).

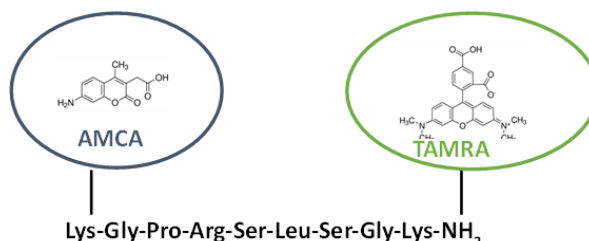
Osiągnięcie przedstawione w tych dwóch pracach polega na pokazaniu, że w układach o częściowej organizacji momentów przejść fluoroforów istnieją istotne rezerwy związane ze sterowaniem wydajnością i kierunkowością przekazu energii poprzez analizę wartości czynnika orientacyjnego. Zaproponowałam sposób zwiększenia efektywnego zasięgu przekazu energii w makromolekułach polegający na podłączeniu kilku akceptorów blisko zlokalizowanych identycznych akceptorów o jednokowej orientacji momentów przejść. Analiza metodą Monte-Carlo pokazała, że efektywny zasięg transferu energii mógłby zostać zwiększony 2-3 krotnie nawet do kilkunastu nanometrów. Z kolei w układach polimerowych z częściowym uporządkowaniem momentów przejść donorów i akceptorów poprzez zmianę wartości czynnika orientacyjnego można sterować stopniem zachowania anizotropii emisji akceptora (czyli pewnego typu informacji optycznej) po przekazie energii. Decydujące są tu dwa czynniki: wzajemne położenie odpowiednich kierunków momentów przejść donora i akceptora oraz stopień uporządkowania układu. Odpowiednie dobranie cząsteczek donora i akceptora i odpowiednie zmiany krotności rozciągania polimeru pozwalają w zasadzie na uzyskanie bardzo zróżnicowanej i dobrze kontrolowanej anizotropii emisji po przekazie energii. Może to być przydatne w projektowaniu materiałów optycznych ze strojeniem polaryzacji.

Transfer energii jako narzędzie do wykrywania i badania aktywności metaloproteinazy MMP-9.

Försterowski model transferu energii można wykorzystywać do określania odległości wewnątrz-molekularnych oraz określania konformacji makrocząsteczek w układach biologicznych. Metoda ta stosowana w klasyczny sposób jest skuteczna na odległościach nie przekraczających kilku nanometrów, co wiąże się z efektywnym zasięgiem bezpromienistego przekazu energii w typowych układach donora-akceptor.

W **pracy H6** zbadalam własności fotofizyczne peptydu wyznakowanego na końcach donorem i akceptorem energii, który służy stanowi część biosensora pozwalającego wykryć i ocenić aktywność enzymu metaloproteinazy macierzy 9 (MMP-9) (**praca H7**). MMP-9 pojawia się w nadmiernym stężeniu w organizmie człowieka w przebiegu różnych chorób m.in. o podłożu onkologicznym. Dlatego wykrycie i określenie stężenia tego enzymu jest istotne, gdyż ułatwia to postawienie stosownej diagnozy [63, 64]. Próbą odpowiedzi na zasygnalizowaną potrzebę jest opracowanie idei czułej metody detekcji bazującej na przygotowaniu dedykowanego peptydu, który jest cięty wyłącznie przez metaloproteinazę MMP-9. Rysunek poniżej przedstawia ideowo ten peptyd. Składa się on z odpowiednio dobranych molekuł pełniących rolę: donora (7-amino-4-methyl-3-coumarinylaceticacid, AMCA) i akceptora (5-carbo-

xytetramethylrhodamine, TAMRA) elektronowej energii wzbudzenia oraz łączącego je łańcucha peptydowego (w dalszej części przyjmując oznaczenie AMCA-PEP-TAMRA). W nieobecności metaloproteiny MMP-9 obserwuje się przy wzbudzeniu donora wydajny transfer energii od wzbudzonego donora do niewzbudzonego akceptora. Obecność metaloproteiny powoduje przecięcie przez nią łańcucha peptydowego i w konsekwencji separację donora i akceptora na średnio znacznie większe odległości uniemożliwiające zachodzenie transferu energii.



Rysunek 5. Schemat badanego układu AMCA-PEP-TAMRA (D-PEP-A).

W pracy H6 opisane są wybrane własności spektroskopowe tego peptydu w glicerynie. Najważniejszą część pracy stanowi analiza bezpromienistego transferu energii od fluoroforu AMCA do fluoroforu TAMRA do oceny rozkładu konformacji tego peptydu. Ma to kluczowe znaczenie ze względu na zweryfikowanie jego przydatności do badań aktywności enzymu MMP-9.

Maksymalna odległość pomiędzy donorem a akceptorem, którą można przypisać liniowej konformacji tego peptydu wynosi 4,6 nm i jest większa, niż wartość promienia krytycznego na bezpromienisty transfer energii wzbudzenia w tym układzie $R_{0DA} = 3,9$ nm, który wyznaczyłam na podstawie równania 2 (w autoreferacie) w oparciu o pomiary spektroskopowe (widma absorpcji i fluorescencji AMCA i TAMRA oraz średni czas życia fluorescencji donora).

Pomiary widm fluorescencji dla samego donora z peptydem, akceptora z peptydem oraz układu AMCA-PEP-TAMRA w odwodnionej glicerynie zaprezentowano na **Rys. 2 (praca H6)**. Wskazują one na wydajny transfer pomiędzy donorem a akceptorem podłączonymi do peptydu, poprzez ewidentny spadek natężenia fluorescencji donora, któremu towarzyszy wzrost natężenia w paśmie akceptora. Potwierdzają to również badania anizotropii emisji (**Rys.3 w pracy H6**) gdzie wraz z przesunięciem długości fali obserwacji z pasma donora do akceptora obserwujemy silną depolaryzację fluorescencji akceptora przy wzbudzeniu donora. W układach nieuporządkowanych tylko molekuly pierwotnie wzbudzone przez absorpcję światła wnoszą wkład do anizotropii obserwowanej fluorescencji, w tym przypadku cząsteczki donora AMCA. Molekuly TAMRA są wzbudzone głównie w wyniku transferu energii od AMCA, dlatego emitują światło silnie zdepolaryzowane. Również wyniki zaników natężenia fluorescencji (**Rys. 4abc w pracy H6**) nie pozostawiają wątpliwości, że pomiędzy podłączonymi do peptydu molekulami zachodzi wydajny transfer energii, gdyż wyraźnie obserwujemy:

- skrócenie czasu życia donora w obecności akceptora na peptydzie AMCA-PEP-TAMRA (z 3,95 ns do 1,35 ns) i niewykładniczy przebieg zaniku natężenia fluorescencji donora,
- w zakresie krótkich czasów po wzbudzeniu narastanie krzywej natężenia fluorescencji akceptora (**Rysunek 4c w pracy H6**), co sugeruje zachodzący proces tzw. „pompowania” stanu wzbudzonego akceptora w wyniku transferu energii od donora.

Wydajność procesu transferu elektronowej energii wzbudzenia można prosto określić ze związków:

$$E = 1 - \frac{f_{AD}}{f_D} \quad (36)$$

gdzie f_D , f_{AD} – natężenia pasm w widmie fluorescencji donora w nieobecności i obecności akceptora odpowiednio,

$$E = \frac{R_{0DA}^6}{R_{0DA}^6 + R^6} \quad (37)$$

gdzie R_{0DA} – promień krytyczny na transfer elektronowej energii wzbudzenia, R – odległość między donorem a akceptorem.

Jeśliby przyjąć, że peptyd jest sztywny i ma liniową pojedynczą konformację to donor i akceptor znajdowałyby się w maksymalnej możliwej odległości od siebie na peptydzie. Jednak obliczone przeze mnie wartości wydajności procesu transferu energii na podstawie związków 36 i 37 były dramatycznie różne i wynosiły odpowiednio $E = 78\%$ oraz $E = 26\%$. Powodem takiej dużej rozbieżności jest fakt, że peptyd łączący AMCA i TAMRA jest elastyczny i wykazuje pewien rozkład odległości donor-akceptor, wskutek którego ich średnia odległość jest znacznie mniejsza niż odległość maksymalna ($R = 4,6$ nm). Prawidłowy opis transferu energii w takim układzie wymaga zapostulowania funkcji rozkładu odległości donor-akceptor i uzyskania poprawnego opisu niewykładniczego zaniku natężenia fluorescencji donora.

Ze względu na prostotę zaproponowałam funkcję rozkładu Gaussa odległości pomiędzy donorem a akceptorem na badanym peptydzie w prawie zaniku fluorescencji. W tym przypadku pokazano w **pracy H6**, że oczekiwana funkcja opisująca zanik natężenia fluorescencji donora dla układu AMCA-PEP-TAMRA jest dana związkiem (**praca H6, równanie 6**):

$$G(t) = \frac{B}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{R-\langle R \rangle}{2\sigma^2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} - \frac{t}{\tau_0} \left(\frac{R_{0DA}}{R}\right)^6\right) dR \quad (38)$$

gdzie σ jest odchyleniem standardowym niezmodyfikowanej funkcji Gaussa i jest w prosty sposób skorelowane z szerokością połówkową δ tej funkcji rozkładu poprzez relację: $\delta = 2,3548\sigma$. Wartość δ dostarcza ważnych informacji na temat konformacji a zatem i elastyczności peptydu w danych warunkach doświadczalnych. **Równanie nr 6 (praca H6)** zastosowałam do opisu danych doświadczalnych, które są nim dobrze opisane na **Rys 4b (praca H6)** dla $\delta = 2,79$ nm. Otrzymana wartość szerokości połówkowej tego rozkładu jest raczej wysoka, co wskazuje na znaczną swobodę konformacyjną badanego peptydu. W szczegółowej analizie wzięto pod uwagę, że funkcja rozkładu Gaussa powinna być „obcięta” dla małych i dużych wartości argumentów ze względu na fizyczne ograniczenia narzucone na dozwolone odległości donora i akceptora.

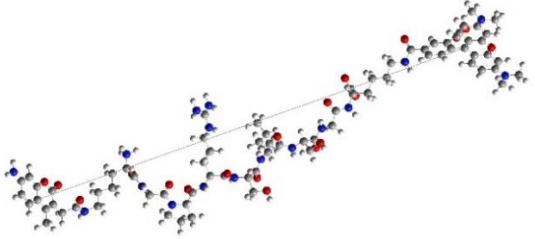
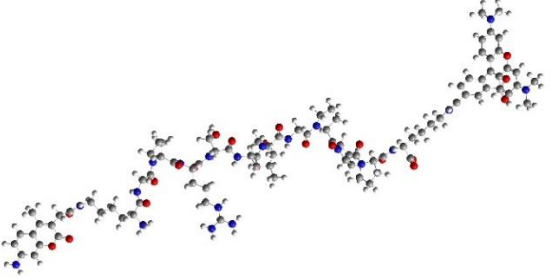
Podsumowując, badania doświadczalne i ich analiza przeprowadzone w **pracy H6** potwierdziły, że przy wzbudzeniu donora w układzie AMCA-PEP-TAMRA dochodzi do wydajnego transferu elektronowej

energii wzbudzenia. Dodatkowo pokazałam również, że użycie funkcji rozkładu Gaussa do modelowania rozkładu odległości pomiędzy donorem a akceptorem połączonych elastycznym peptydem w równaniu opisującym zanik natężenia fluorescencji daje rezultaty zgodne z doświadczeniem, a sam peptyd wykazuje wysoką swobodę konformacyjną.

Kolejnym krokiem było sprawdzenie użyteczności zaprojektowanego układu AMCA-PEP-TAMRA do badania aktywności i stężenia enzymu MMP-9. Prace te polegały w szczególności na badaniach kinetyki reakcji enzymatycznej, czyli cięciu peptydu łączącego donor z akceptorem za pomocą enzymu MMP-9 (**praca H7**). Stała szybkości reakcji enzymatycznej istotnie rosła w funkcji stężenia enzymu MMP-9, powodując silne zmiany w widmach fluorescencji. Zmiany te polegały na zwiększaniu natężenia fluorescencji donora wraz z postępem reakcji cięcia peptydu przez enzym. Kierunek tych zmian był wynikiem zmieniającej się separacji przestrzennej donora i akceptora w wyniku hydrolizy wiązań peptydowych, prowadzącej do spadku wydajności przekazu energii od donora do akceptora.

W pracy tej obok scharakteryzowanego w **pracy H6** układu peptydowego AMCA-PEP-TAMRA zbadano także jego analog w postaci AMCA-PEP-3PRO-TAMRA wydłużony (5,24 nm) poprzez dodanie podczas syntezy trzech grup prolinowych (oznaczone na poniższym rysunku jako PRO – układ 2). Celem było tu zwiększenie swobody dostępu enzymu MMP-9 do łańcucha peptydowego i w konsekwencji zwiększenie stałej szybkości reakcji enzymatycznej.

Tabela 1. Układy AMCA-PEP-TAMRA i AMCA-PEP-3PRO-TAMRA zastosowane do zbadania aktywności enzymu MMP-9.

Układ 1	D-PEP-A	
Układ 2	D-PEP-3PRO-A	

Istotnie, na **Rys.2** oraz z **Tab. 2** w **pracy H7** widać, że układ D-PEP-3PRO-A jest wydajniej cięty przez metaloproteinazę MMP-9. **Tabela 2** w **pracy H7** zawiera szczegółowe parametry kinetyczne hydrolizy enzymatycznej dla obu układów między innymi czas połowicznej reakcji, czyli czas, po którym reakcji ulegnie połowa obecnej w danym czasie ilości substancji:

$$\tau_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (39)$$

gdzie k jest stałą szybkości reakcji pierwszego rzędu.

Jego wartość wyraźnie maleje wraz ze wzrostem stężenia enzymu dodawanego do układu. Widać również, że dla układu z dłuższym łańcuchem czas połowicznej przemiany jest krótszy i wynosi 11 minut w porównaniu do czasu dla układu D-PEP-A, gdzie jego wartość to 23 minuty (przy stężeniu MMP-9 $c = 133$ ng/ml). Stwierdzona liniowa zależność stałej szybkości reakcji k od stężenia enzymu c w przypadku obu układów D-PEP-A i D-PEP-PRO-A zaprezentowana na **Rys. 3 w pracy H7** pozwala na wykorzystanie ich do określenia stężenia enzymu MMP-9 w danym układzie. Jak się wydaje, minimalne sensowne stężenie metaloproteinazy MMP-9 które można wykryć z praktycznego punktu widzenia, tj. czasu połowicznego czasu reakcji to 16 ng/ml dla krótszego układu peptydowego. Należy zaznaczyć, że podobne badania polegające na próbie cięcia tych układów peptydowych przez inną metaloproteinazę MMP-2 dały wynik negatywny, co oznacza, że badany układ odznacza się istotną selektywnością ze względu na konkretny typ enzymu.

Jako osiągnięcie w pracach H6 i H7 wskazuję wykazanie stosowalności bezpromienistego przekazu energii do oceny własności konformacyjnych peptydu AMCA-PEP-TAMRA jako części biosensora do wykrywania metaloproteinazy MMP-9. Wykorzystanie funkcji rozkładu Gaussa do modelowania rozkładu odległości pomiędzy donor-akceptor na giętkim peptydzie w równaniu opisującym zanik natężenia fluorescencji prowadzi do dobrego opisu wyników eksperymentalnych i ujawnia wysoką swobodę konformacyjną zsyntezowanego peptydu. Układ AMCA-PEP-TAMRA oraz jego analog w postaci AMCA-PEP-3PRO-TAMRA okazały się czułymi indykatorami obecności metaloproteinazy MMP-9 i mogą być potencjalnie wykorzystane do oszacowania stężenia tego enzymu w dalszych badaniach.

Podsumowanie

W przedstawionym cyklu starałam się pokazać, że opis zjawisk transportu energii i jej pułapkowania w prostszych (dość zróżnicowanych) układach może być z sukcesem opisywany przez zespół modeli analitycznych i symulacje Monte Carlo. Natomiast w układach o wysokim stopniu złożoności, w których to konstrukcja modeli prowadzących do wyrażen analitycznych na charakterystyki luminescencyjne jest bardzo trudna lub wręcz niemożliwa, symulacje Monte Carlo są głównym narzędziem badawczym. Przedstawionego zestawu podjętych i opisanych problemów nie można w żaden sposób traktować jako zamkniętego katalogu. Wprost przeciwnie, starałam się pokazać, że zarówno w podjętych tematach jak i w tematach pokrewnych istnieją ogromne rezerwy i potrzeby badawcze.

Przykładem takiej ważnej niezrealizowanej potrzeby jest choćby uzyskanie uniwersalnego wyrażenia na stałą szybkości przekazu energii w obecności plazmonów powierzchniowych. Umożliwiłoby to zwiększenie zasięgu transferu energii znacznie poza granicę 10 nm, a co za tym idzie rozszerzenie możliwości badań licznych struktur biologicznych, projektowania nowej klasy biosensorów i nanomateriałów optycznych. Podobnie za istotne uważam stworzenie opisu transportu energii w innych nanostrukturach, np. z rdzeniem magnetycznym. Temu i innym zagadnieniom, które rozwijałam w dorobku po-zahabilitacyjnym chciałabym w najbliższej przyszłości poświęcić więcej uwagi.

Za najważniejsze osiągnięcia zaprezentowane w cyklu habilitacyjnym H1-H9 uważam:

- analizę bezpromienistego przekazywania elektronowej energii wzbudzenia w cienkowarstwowych matrycach porowatych, wykazanie, że kluczowe i niezbędne do poprawnej analizy jest uwzględnienie niejednorodnego rozkładu fluoroforów w matrycach oraz opracowanie metody wyznaczania lokalnych stężeń fluoroforów w takich materiałach hybrydowych. Metoda opiera się na porównaniu wyników doświadczalnych zaników natężenia fluorescencji z wynikami symulacji Monte Carlo procesu transferu energii wzbudzenia. Nie można bezpośrednio stosować podejść analitycznych opracowanych wcześniej dla układów nieuporządkowanych o statystycznym rozkładzie fluoroforów.
- opracowanie modelu transferu energii dla układu donor-akceptor na kulistych nanocząstkach z uwzględnieniem rozkładu promieni nanostruktur, uzyskanie w ramach tego modelu wyrażeń na zaniki natężenia fluorescencji dla nanostruktur o określonym promieniu jak i gaussowskim rozkładzie promieni oraz jego weryfikacja doświadczalna tego podejścia.
- zastosowanie bezpromienistego przekazu energii do oceny własności konformacyjnych specjalnie zaprojektowanego peptydu jako części biosensora do wykrywania metaloproteiny MMP-9. Analiza wykazała istotną swobodę konformacyjną tego peptydu manifestującą się stosunkowo dużą szerokością połówkową rozkładu odległości donor-akceptor. Wspomniany peptyd jak również jego analog okazały się czułymi indykatorami obecności metaloproteiny MMP-9 i mogą być potencjalnie wykorzystane do oszacowania stężenia tego enzymu.
- pokazałam na dwóch przykładach, że w układach częściowo zorganizowanych istnieją istotne rezerwy związane ze sterowaniem wydajnością i kierunkowością przekazu energii poprzez analizę wartości czynnika orientacyjnego. Zaproponowałam pomysł na rozszerzenie zasięgu transferu energii jako linijki spektroskopowej polegający na podłączeniu kilku akceptorów o jednakowej orientacji momentów na makromolekule. Symulacje Monte-Carlo pokazały, że efektywny zasięg transferu energii wskutek oddziaływania donora z zespołem takich anten akceptorowych mógłby zostać zwiększony do kilkunastu nanometrów. Z kolei w układach polimerowych z częściowym uporządkowaniem momentów przejść donorów i akceptorów poprzez zmianę wartości czynnika orientacyjnego można sterować stopniem zachowania anizotropii emisji akceptora (informacji optycznej) po przekazie energii. Decydujące są tu dwa czynniki: wzajemne położenie odpowiednich kierunków momentów przejść donora i akceptora oraz stopień uporządkowania układu. Odpowiednie dobranie cząsteczek donora i akceptora i wymienionych parametrów pozwala sterować w dużym stopniu poziomem anizotropii emisji akceptora.

Literatura

1. D. M. Charron, G. Zheng, *Nanomedicine development guided by FRET imaging*, *Nanotoday*, 18, 2018, 124–136
2. J. Deal, D. J. Pleshinger, S.C. Johnson, S. J. Leavesley, T. C. Rich, *Milestones in the Development and Implementation of FRET based Sensors of Intracellular Signals: A Biological Perspective of the History of FRET*. *Cell. Signal.* 75, 2020, 109769
3. Ch. Fang, Y. Huang, and Y. Zhao, *Review of FRET biosensing and its application in biomolecular detection*, *Am J Transl Res.* 15(2), 2023, 694–709

4. Z. H. Mohamed, C. Rhein, E.M. Saied, J. Kornhuber, Ch. Arenz, *FRET probes for measuring sphingolipid metabolizing enzyme activity*, Chemistry and Physics of Lipids 216, 2018, 152–161
5. T. Mirkovic, E. E. Ostroumov, J. M. Anna, R. van Grondelle, Govindjee, G. D. Scholes, *Light Absorption and Energy Transfer in the Antenna Complexes of Photosynthetic Organisms*, Chem. Rev. 117(2), 2017, 249–293
6. L. Liu, F. He, Y. Yu, Y. Wang, *Application of FRET Biosensors in Mechanobiology and Mechanopharmacological Screening*. Front. Bioeng. Biotechnol. 8, 2020, 595497
7. Y. Liu, G. Yang, S. Jin, R. Zhang, P. Chen, Tengjisi, L. Wang, D. Chen, D. A. Weitz, Chun-Xia Zhao, *J-Aggregate-Based FRET Monitoring of Drug Release from Polymer Nanoparticles with High Drug Loading*, Angewandte Chemie International Edition 59, 2020, 20065–20074
8. J.C. Sanders, E.D. Holmstrom, *Integrating single-molecule FRET and biomolecular simulations to study diverse interactions between nucleic acids and proteins*, Essays Biochem. 65(1), 2021, 37-49.
9. J. Zhang and M. D. Allen, *FRET-based biosensors for protein kinases: illuminating the kinome*, Mol. Biosyst. 11, 2007,759–765
10. A. Kitamura, K. Nagata, and M. Kinjo, *Conformational Analysis of Misfolded Protein Aggregation by FRET and Live-Cell Imaging Techniques*, Int. J. Mol. Sci. 16 (3), 2015, 6076–6092
11. A. Coutinho, L. M. S. Loura and M. Prieto, *FRET studies of lipid-protein aggregates related to amyloid-like fibers*, J. Neurochem. 116, 2011, 696–701
12. L. M. S. Loura, M. Prieto, *FRET in membrane biophysics: an overview*, Front. Physiol. 15, 2011
13. J. Szöllosi, P. Nagy, Z. Sebestyén, S. Damjanovich, J. W. Park, L. Mátyus, *Applications of fluorescence resonance energy transfer for mapping biological membranes*, Reviews in Molecular Biotechnology 82, 2002, 251–266
14. L. A. Metskas, E. Rhoades, *Single-Molecule FRET of Intrinsically Disordered Proteins*. Annu. Rev. Phys. Chem.71, 2020, 391–414
15. G. H. Timmermans, M. van der Heijden, B. M. Oosterlaken, S. C. J. Meskers, A. P. H. J. Schenning, and Michael G. Debije, *Flexible Nanoporous Liquid Crystal Networks as Matrixes for Förster Resonance Energy Transfer (FRET)* ACS Appl. Nano Mater.3,4,2020, 3904–3909
16. M. Nara, R. Orita, R. Ishige, and S. Ando, *White-Light Emission and Tunable Luminescence Colors of Polyimide Copolymers Based on FRET and Room-Temperature Phosphorescence*, ACS Omega 5,24, 2020, 14831–14841
17. G. Naren, Ch-W.Hsu, S. Li, et al., *An all-photonic full color RGB system based on molecular photoswitches*, Nat Commun. 10, 2019, 3996
18. M. Kuscu, O.B. Akan, *A Physical Channel Model and Analysis for Nanoscale Communications with Förster Resonance Energy Transfer (FRET)*, IEEE Transactions on Nanotechnology, 11, 2012, 200–207
19. I. Medintz, and N. Hildebrandt, *FRET – Förster Resonance Energy Transfer: From Theory to Applications* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014

20. H. Sahoo, *Förster resonance energy transfer – A spectroscopic nanoruler: Principle and applications*, J. Photochem. . Photobiol. C: Photochemistry 12, 1, 2011, 20–30
21. T. Förster, *Experimentelle und theoretische untersuchung des zwischenmolekularen übergangs von elektronenanregungsenergie*, Z. Naturforsch. A 4 ,1949, 321–327
22. M. D. Ediger and M. D. Fayer, Electronic excited state transport among molecules distributed randomly in a finite volume, J. Chem. Phys. 78, 1983,2518-2524
23. G. H. Fredrickson, H. C. Andersen and C. W. Frank, Electronic Excited-State Transport and Trapping on Polymer Chains, Macromolecules 17, 1984, 54-59
24. M. D. Ediger, R. P. Dominique, K. A. Peterson and M. D. Fayer, Determination of the Guest Radius of Gyration in Polymer Blends: Time-Resolved Measurements of Excitation Transport Induced Fluorescence Depolarization, Macromolecules 18, 1985, 1182-1190
25. L. Kułak, and C. Bojarski, Forward and reverse electronic energy transport and trapping in solution. I. Theory; Forward and reverse electronic energy transport and trapping in solution. II. Numerical results and Monte Carlo simulations, Chem. Phys. 191,1995, 43-66; 191,1995, 67-86
26. J. Kuśba, J. R. Lakowicz, *Diffusion modulated Energy Transfer and Quenching: Analysis by Numerical Integration of the Diffusion Equation in the Laplace Space*, w: Methods in Enzymology, Numerical Computer Methods, Part B, 224, 1994, 216–262
27. P. R. Selvin, *Fluorescence resonance energy transfer*, Methods Enzymol. 246, 1995,300-334 1995
28. W. van der Meer, *Excitation energy transport in restricted geometries*, Springer Verlag, 1994
29. L.-Y. Hsu, W. Ding, and G. C. Schatz, *Plasmon-Coupled Resonance Energy Transfer*, J. Phys. Chem. Lett. 8, 10, 2017,2357–2367
30. Ed. Thomas D. Sharkey, Julian Eaton-Rye, *Advances in Photosynthesis and Respiration*, Springer, 2021
31. **A. Synak**, B. Grobelna, S. Raut, P. Bojarski, I. Gryczynski , J. Karczewski , T. Shtoyko, *Metal enhanced fluorescence of flavin mononucleotide using new plasmonic platform*, Optical Materials, 59, 2016, 136-140
32. M. Łapiński, **A. Synak**, A. Gapska, P. Bojarski, W. Sadowski, B. Kościelska, *New plasmonic platform for enhanced luminescence of Valrubicin*, Optical Materials 83,2018,225–228
33. E.Szczepańska, **A. Synak**, P. Niedziałkowski, A. Wcisło, T. Ossowski, P. Bojarski, B. Grobelna, *Dansyl labelled Ag@SiO₂ core-shell nanostructures – synthesis, characterization and metal-enhanced fluorescence* Materials 13, 2020, 5168
34. C. U. Hail, G. Schnoering, M. Damak ,D. Poulikakos, and H. Eghlidi, *A Plasmonic Painter’s Method of Color Mixing for a Continuous Red–Green–Blue Palette*, ACS Nano 14, 2,2020, 1783–1791
35. M. Song, D. Wang, S. Peana, S. Choudhury, P. Nyga, Z. A. Kudyshev, H. Yu, A. Boltasseva, V.M. Shalaev, and A. V. Kildishev,a, *Colors with plasmonic nanostructures: A full-spectrum review*, Appl. Phys. Rev. 6, 2019, 041308
36. G. S. Fishman, *Monte Carlo Concepts, Algorithms and Applications*, Springer-Verlag, New York, Inc., 1996

37. P. Bojarski, **A. Synak**, L. Kułak, S. Rangelowa-Jankowska, M. Sadownik, and B. Grobelna, *Förster resonance energy transfer and trapping in selected systems: analysis by Monte-Carlo simulation* in Spectroscopic Methods of Analysis, Methods in Molecular Biology ed. by W. Bujalowski, Humana Press, 875 2012, 23–55
38. R. M. Clegg, *Fluorescence Resonance energy transfer. Fluorescence Imaging Spectroscopy and Microscopy* (Ed. Wang, X. F., Herman, B., Wiley, J., New York) 1996,179–252
39. C. Bojarski, K. Sienicki, *Energy Transfer and Migration in Fluorescent Solution* Photophysics and Photochemistry (Ed. Rabek, J.A., CRC Press, Boca Raton),1990,1-57.
40. I. Z. Steinberg, *Nonradiative Energy Transfer in Systems in which Rotatory Brownian Motion is Frozen* J. Chem. Phys. 48, 1968, 2411–2414
41. M. Z. Maksimow, and I. Rozman, *On the energy transfer in rigid solutions* Opt. Spectr. 12, 1962,606–609
42. R. E. Dale, and J. Eisinger, *Intramolecular energy transfer and molecular conformation* Proc. Natl. Acad. Sci. USA 73,1976, 271–273
43. C. Bojarski, and J. Dudkiewicz, *Orientation factor in concentration effects due to nonradiative energy transfer in luminescent systems* Chem. Phys. Lett. 67, 1979, 450–454
44. J. Knoester, and J. E. Van Himbergen, *Theory of concentration depolarization in the presence of orientational correlations* J. Chem. Phys. 84, 1986, 2990–2998
45. C. Bojarski, and J. Domsta, *Theory of the influence of concentration on the luminescence of solid solutions* Acta Phys. Acad. Sci. Hung. 30, 1971,145–166
46. D. L. Huber, *Fluorescence in the presence of traps*, Phys. Rev. B 20, 1979, 2307-2314
47. C. R. Gochanour, H. C. Andersen, and M. D. Fayer, *Electronic excited state transport in solution*, J. Chem. Phys. 70, 1979, 4254-4271
48. R. F. Loring, H. C. Andersen, and M. D. Fayer, *Electronic excited state transport and trapping in solution*, J. Chem. Phys. 76, 1982, 2015-2027
49. D. P. Landau, K. Binder *A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics*, Cambridge University Press, UK, 2000
50. D. W. Heermann, *Podstawy symulacji komputerowych w fizyce*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1997
51. L. Kulak, *Hybrid Monte-Carlo simulations of fluorescence anisotropy decay in disordered two-component systems in the presence of forward and back energy transfer*, Chem. Phys. Lett., 457, 2008,259-262.
52. L. Jiang, L. Feng L., *Bioinspired intelligent nanostructured interfacial materials*; Word Scientific Publishing Company: Beijing, China, 2010
53. Gupta, R.; Chaudhury, N. K.; *Entrapment of Biomolecules in Sol–Gel Matrix for Applications in Biosensors: Problems and Future Prospects*. Biosens. Bioelectron. 22,2007, 2387–2399

54. A. Lewkowicz, P. Bojarski, **A. Synak**, B. Grobelna, I. Akopowa, I. Gryczyński, L. Kułak, *Concentration-Dependent Fluorescence Properties of Rhodamine 6G in Titanium Dioxide and Silicon Dioxide Nanolayers*. J. Phys. Chem. C 116, 2012, 12304–12311
55. A. M. Klonkowski, K. Koehler, T. Widernik, B. Grobelna, *Coordination Environment of Copper (II) During the Sol–Gel Process of an Aminated Alkoxide*. J. Mater. Chem. 6 (4), 1996, 579–584
56. A. Lewkowicz, **A. Synak**, B. Grobelna, L. Kułak, and P. Bojarski, *Spectroscopic properties of Rhodamine B entrapped in hybrid porous nanolayers at high dye concentration*, Chemical Physics 439, 2014, 121-127
57. A. Lewkowicz, **A. Synak**, P. Bojarski, B. Grobelna, J. Karczewski, D. Jankowski, and S. Mahlik, *Aggregation of Rhodamine 6G in titanium dioxide nanolayers and bulk xerogels*, Optical Materials 36, 2014, 1694-1697
58. A. Shafiee, N. Rabiee, S. Ahmadi, M. Baneshi, M. Khatami, S. Irvani, and R. S. Varma, *Core-Shell Nanophotocatalysts: Review of Materials and Applications*, ACS Appl. Nano Mater. 5,1, 2022, 55–86
59. R. G. Chaudhuri and S. Paria, *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*, Chem. Rev. 112, 4, 2012, 2373–2433
60. E. Szczepańska, B. Grobelna, J. Ryl, A. Kulpa, T. Ossowski, P. Niedziatkowski, *Efficient Method for the Concentration Determination of Fmoc Groups Incorporated in the Core-Shell Materials by Fmoc–Glycine*, Molecules 25, 2020, 3983
61. S. V. Koushik, P. S. Blank, S. S. Vogel, *Anomalous Surplus Energy Transfer Observed with Multiple FRET Acceptors* PLoS ONE 4(11): e8031
62. Y. Tanizaki, (1959) *Dichroism of dyes in stretched PVA sheet*, Bull. Chem. Soc. Jap. 32, 1959, 1362–1363; 38, 1965, 1798-1799
63. S. Hoikkala, P. Pääkkö, Y. Soini, R. Mäkitaro, V. Kinnula, T. Turpeenniemi-Hujanen, *Tissue MMP-2/TIMP-2-complex are better prognostic factors than serum MMP-2, MMP-9 or TIMP-1 in stage I – III lung carcinoma*, Cancer Lett. 236, 2006, 125–132.
64. W. Sienel, J. Hellers, A. Morresi-Hauf, R. Lichtinghagen, W. Mutschler, M. Jochum, C. Klein, B. Passlick, K. Pantel, *Prognostic impact of matrix metalloproteinase-9 in operable non-small cell lung cancer*, Int. J. Cancer 103, 2003, 647–665.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej.

W 2008 r. wygrałam prestiżowy międzynarodowy konkurs na stypendium naukowe im. Marii Skłodowskiej – Curie w ramach VII Programu Ramowego UE i spędziłam 1,5 roku w światowej klasie laboratorium kierowanym przez Prof. A. Douhala w Toledo. Zapoznałam się tam m.in. z nowoczesnymi metodami doświadczalnymi fluorescencyjnej spektroskopii femtosekundowej w związku z badaniami oddziaływań porfiryn z wybranymi białkami (np. human serum albumin) czy nanomateriałami zeolitopodobnymi. Badania takie pozwalają śledzić oddziaływania międzymolekularne wzmiankowanych obiektów w najkrótszych osiągalnych obecnie dziedzinach czasowych po wzbudzeniu układu (od ok. 20 femtosekund) i mają znaczenie m.in. w wyjaśnianiu mechanizmów molekularnych istotnych w transporcie substancji aktywnych biologicznie do organizmów. W wyniku realizacji tego projektu opublikowane zostały dwie prace [3 i 4 w załączniku 4A (wykaz wszystkich prac po uzyskaniu stopnia doktora)], których jestem pierwszą autorką.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Osiągnięcia dydaktyczne

W Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego zostałam zatrudniona na stanowisku naukowo-dydaktycznym, zatem od początku prowadzę zajęcia dydaktyczne dla studentów. Są to zajęcia o szerokim spektrum tematyki: od tzw. podstaw fizyki (mechanika, elektromagnetyzm, termodynamika) po zagadnienia specjalistyczne (luminescencja, spektroskopia molekularna w tym układów biologicznych, dydaktyka fizyki, mechanoskopia, fizyka środowiska). Prowadzone przeze mnie zajęcia mają różnorodną formę, są to zajęcia laboratoryjne (9 różnych), ćwiczenia audytoryjne (12 różnych), wykłady (3). Do tej pory pod moim kierunkiem prace licencjackie napisało i obroniło sześć studentów, prace magisterskie – ośmioro studentów. Byłam promotorem pomocniczym trzech doktorantek; rozprawy wszystkich zostały wyróżnione. Obecnie jestem promotorem pomocniczym kolejnej doktorantki. Jestem także opiekunką merytoryczną i metodyczną studentów odbywających praktykę nauczania fizyki w szkołach podstawowych oraz średnich.

Wszystkie zajęcia prowadzone przeze mnie mają autorski charakter, stworzyłam do nich własne materiały dydaktyczne: skrypty, zestawy zadań i ćwiczeń oraz instrukcje do ćwiczeń realizowanych przez studentów w zaawansowanej dydaktycznej pracowni fizycznej. Materiały dydaktyczne tworzyłam nie tylko do zajęć, które sama prowadziłam, ale także jako poszerzenie oferty edukacyjnej Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki skierowanej do studentów mojego macierzystego Wydziału, jak i innych wydziałów Uniwersytetu Gdańskiego.

Starając się podnosić jakość kształcenia studentów na macierzystym Wydziale angażowałam się w projekty finansowane np. z funduszy Unii Europejskiej. Wymienić tu mogę udział w programie operacyjnym *Program wdrożenia nowoczesnych elementów kształcenia na Uniwersytecie Gdańskim* i w jego ramach opracowałam instrukcje do doświadczeń dla Dydaktycznego Laboratorium Fizycznego (II Pra-

cownia Fizyczna). Rezultatem projektu *Kształcimy profesjonalistów – kompleksowy program kształcenia skierowany do studentów, absolwentów oraz studentów niepełnosprawnych Uniwersytetu Gdańskiego* – było moje współautorstwo skryptów: *Podstawy fizyki I, II, III dla studentów fizyki medycznej – ćwiczenia i zadania* (skrypt dotyczy zagadnień z mechaniki punktu materialnego i bryły sztywnej, termodynamiki i elektromagnetyzmu) oraz *Podstawy fizyki współczesnej dla fizyki medycznej – ćwiczenia i zadania*. Kolejnym projektem, w którym brałam udział był projekt: *PWP: Uniwersytet Jutra: Umieędzynarodowienie kształcenia w Uniwersytecie Gdańskim poprzez współpracę z Uniwersytetem Houston-Downtown*; w ramach tego projektu powstał skrypt *Microscopy applications in biotechnology*, dla studentów kierunku Biotechnologia.

W działalności na rzecz podnoszenia jakości kształcenia na Uniwersytecie Gdańskim jako mój duży wkład mogę uznać rozwinięcie współpracy dydaktycznej Instytutu Fizyki Doświadczalnej Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki z Wydziałem Prawa i Administracji Uniwersytetu Gdańskiego. W 2016 r. przygotowałam koncepcyjnie, merytorycznie i dydaktycznie zajęcia laboratoryjne dla kierunku *Kryminologia*, specjalność *Kryminalistyczna* studiów ogólnoakademickich stacjonarnych i niestacjonarnych prowadzonych przez wspomniany WPiA. Wprowadzenie tych zajęć do programu studiów *Kryminologii* umożliwiły studentom praktyczne poznanie wywodzących się z fizyki nowoczesnych metod i technik stosowanych w kryminalistyce. Dzięki moim staraniom Laboratorium Fizyczne Kryminalistyki jest ciągle udoskonalane i rozwijane, zdobyłam na ten cel dwa granty z Funduszu Inicjatyw Dydaktycznych UG; byłam także ich kierownikiem.

Starając się podnosić jakość kształcenia na Uniwersytecie Gdańskim, pamiętam o rozwijaniu także swoich własnych kompetencji zawodowych. Uczestniczę w różnych szkoleniach mających na celu poszerzanie zarówno wiedzy z tematyki prowadzonych przez siebie zajęć dydaktycznych, tematyki badawczej, jak i metod dydaktycznych prowadzenia zajęć (np. tutoring).

Prowadziłam również konsultacje i korektę rozdziałów części ekperymentalnej książki autorstwa wybitnych naukowców: Z. Gryczynski, I. Gryczynski *Practical Fluorescence Spectroscopy* CRC Press, Taylor&Francis Group, wydanej w 2020 r., za które otrzymałam od Autorów książki podziękowanie we Wstępie.

W 2019 roku w uznaniu osiągnięć dydaktycznych i wychowawczych zostałam uhonorowana przez Ministra Edukacji Narodowej i Szkolnictwa Medalem Komisji Edukacji Narodowej. W 2023 roku otrzymałam Nagrodę Rektora Uniwersytetu Gdańskiego II stopnia za całokształt osiągnięć dydaktycznych i naukowych.

Osiągnięcia w dziedzinie popularyzowania nauki

Ważnym elementem mojej działalności jako fizyka jest popularyzowanie fizyki. Co roku prowadzę kilkadziesiąt godzin wykładów i ćwiczeń o różnym stopniu zaawansowania tematycznego dla dzieci i młodzieży ze szkół podstawowych i średnich. Od 2010 roku przeprowadziłam około 300 godzin takich zajęć. Moje zajęcia cieszyły się na tyle dużą popularnością, że zostałam zaproszona przez Uniwersyteckie Liceum Ogólnokształcące im. Pawła Adamowicza w Gdańsku do współpracy jako nauczyciel fizyki.

Do popularyzacji nauki zaliczam także swój coroczny udział w imprezach typu Bałtyckich Festiwalach Nauki, Dzień Otwarty Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego, Dzień Otwarty Uniwersytetu Gdańskiego, Targi Edukacyjne.

Inną formą popularyzowania fizyki przeze mnie jest udział w przedsięwzięciach mających na celu stworzenie nauczycielom fizyki możliwości podnoszenia kwalifikacji zawodowych. Przykładem takich działań jest mój udział – jako ekspertki – w projekcie *Pomorskie – dobry Kurs na edukację. Wspieranie uczniów o szczególnych predyspozycjach w zakresie matematyki, fizyki i informatyki* w ramach Priorytetu IX Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki 2007–2013. Wynikiem pracy w tym projekcie jest osiem programów zajęć pozalekcyjnych, spotkań akademickich, obozów naukowych dla młodzieży i warsztatów dla nauczycieli.

Działalność organizacyjna

- W latach 2013, 2015, 2017 i 2022 byłem w Komitecie organizacyjnym międzynarodowej konferencji *International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical Materials*, której pomysłodawcą i głównym organizatorem był Pan Prof. M. Grinberg (kontynuatorem idei konferencji jest obecnie Pan Prof. dr hab. Sebastian Mahlik z Zakładu Spektroskopii Fazy Skondensowanej); pełniłem funkcję sekretarza oraz wiceprezesa konferencji.
- W latach 2013 – 2023 byłem recenzentem wielu prac licencjackich i magisterskich studentów Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki oraz Wydziału Chemii Uniwersytetu Gdańskiego oraz członkiem komisji na egzaminach dyplomowych (licencjackich i magisterskich).
- W latach 2012 – 2019 byłem i od 2021 ponownie jestem członkinią Rady Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki UG oraz Rady Instytutu Fizyki Doświadczalnej, jako przedstawicielka adiunktów.
- W roku akademickim 2019/2020 byłem członkinią Rady Dziekana.
- W okresie 2014 – 2020 byłem członkinią Zespołu ds. śledzenia losów absolwentów uczelni. W trakcie mojego członkostwa brałem udział w przygotowaniu Zjazdu Absolwentów Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki Uniwersytetu Gdańskiego (27.06.2015 r.) jako członek komitetu organizacyjnego.
- Od 2020 roku jestem członkinią Wydziałowego Zespołu ds. aktualizacji oferty kształcenia.
- W latach 2016 i 2017 byłem obserwatorem z ramienia Uniwersytetu Gdańskiego na egzaminach maturalnych z fizyki.
- Byłem opiekunem studentów 1. roku kierunku Fizyka Medyczna (roczniki 2011, 2018, 2019).
- Mam udział w nawiązaniu i rozwinięciu współpracy Wydziału Matematyki, Fizyki i Informatyki w zakresie dydaktyki z: Wydziałem Prawa i Administracji oraz Wydziałem Chemii Uniwersytetu Gdańskiego oraz z Gdańskim Uniwersytetem Medycznym.

Szczegółowy wykaz prowadzonych zajęć akademickich i popularyzujących naukę

Tytuły prowadzonych wykładów:

- *Biomolekuły – Mikroskopia – zastosowanie w biotechnologii*; Biotechnologia, studia stacjonarne 1. stopnia

- *Mechanoskopia i fizyczne metody badania śladów*; Kryminologia, studia stacjonarne i niestacjonarne 2. Stopnia
- *Techniki mikroskopowe*, Fizyka; Fizyka medyczna, studia stacjonarne 2. stopnia

Tytuły prowadzonych ćwiczeń audytoryjnych:

- *Fizyka*; Geologia, studia stacjonarne 1 stopnia
- *Podstawy fizyki (mechanika i termodynamika)*; Fizyka medyczna, studia stacjonarne 1 stopnia
- *Mechanika punktu, bryły i cząstki*; Bezpieczeństwo Jądrowe i Ochrona Radiologiczna, studia stacjonarne 1. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu fakultatywnego: Od luminescencji molekularnej do nanokryształów i biomateriałów optycznych*; Fizyka medyczna, studia stacjonarne 2. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu fakultatywnego: Podstawy spektroskopii molekularnej*; Fizyka, studia stacjonarne 2. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu monograficznego: Wybrane zagadnienia z zastosowań fizyki współczesnej w medycynie*; Fizyka medyczna, studia stacjonarne 2. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu monograficznego: Biospektroskopia optyczna*; Fizyka, studia stacjonarne 1. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu monograficznego: Spektroskopia układów biologicznych*; Fizyka medyczna, studia stacjonarne 1. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu monograficznego: Wybrane zjawiska fizykochemiczne oraz metody charakteryzacji biomateriałów i biosensorów*; Fizyka Medyczna, studia stacjonarne 2. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu monograficznego: Spektroskopia atomowa i molekularna*; Fizyka, studia stacjonarne 2. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu monograficznego: Podstawy spektroskopii molekularnej*; Fizyka medyczna, studia stacjonarne 2. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu: Techniki mikroskopowe*; Fizyka, Fizyka medyczna, studia stacjonarne 2. stopnia

Tytuły prowadzonych ćwiczeń laboratoryjnych:

- *Technologia informacyjna*; Socjologia, Logopedia, Przyroda, Filologia (skandynawistyka), studia stacjonarne 1 stopnia
- *Pracownia Fizyczna 1*; Oceanografia, Fizyka medyczna, Fizyka (mechanika, termodynamika, elektromagnetyzm, optyka, spektroskopia), studia stacjonarne 1 stopnia
- *Pracownia specjalistyczna*; Fizyka Medyczna, studia stacjonarne 2 stopnia
- *Pracownia Fizyczna 2 do fizyki kwantowej i biofizyki*; Fizyka, Fizyka medyczna, studia stacjonarne 1. i 2. stopnia

- *Ćwiczenia do wykładu: Mechanoskopia i fizyczne metody badania śladów*; Kryminologia, studia stacjonarne 1. stopnia
- *Ćwiczenia do wykładu: Naukowe sposoby badania śladów przestępstw metodami fizycznymi*; Kryminologia, studia stacjonarne 1. stopnia
- *Praktyka nauczania fizyki*; Fizyka i Fizyka medyczna, studia stacjonarne 2. stopnia
- *Pracownia magisterska*; Fizyka Medyczna, studia stacjonarne 2. stopnia
- *Chemia i fizyka środowiska*- zajęcia laboratoryjne; Zdrowie Środowiskowe, Gdański Uniwersytet Medyczny, studia stacjonarne 1. stopnia

Wykłady naukowe i popularnonaukowe oraz ćwiczenia laboratoryjnych w ramach partnerskich spotkań naukowych oraz wydarzeń dydaktycznych popularyzujących naukę:

- *Spektroskopia molekularna i jej rola w biotechnologii i medycynie*; zajęcia dla uczniów LO, Spotkania z fizyką, Wydział MFiL UG, wykład – 08.01.2015, zajęcia laboratoryjne – 15.01.2015
- *Elektrostatyka i prąd*; zajęcia dla dzieci ze stowarzyszenia „Bez rutyny”, Wydział MFiL UG, wykład 18.04.2015
- *Luminescencja wokół nas*; zajęcia dla uczniów LO, Spotkania z fizyką, Wydział MFiL UG, wykład – 03.12.2015, zajęcia laboratoryjne – 10.12.2015
- *Co to jest luminescencja?*; zajęcia dla uczniów Gimnazjum Nr 1 im. Józefa Wybickiego w Lęborku, wykład, 05.12.2015
- *Luminescencja wokół nas-czy tonik do picia może świecić?*; zajęcia dla uczniów szkoły średniej w Państwowych Szkołach Budownictwa, Grunwaldzka 238, Gdańsk, *Święto liczby Pi*, wykład na zaproszenie, 04.03.2016
- *Skaningowa mikroskopia elektronowa oraz zjawiska fluorescencji*; zajęcia dla młodzieży w związku z finałem „Pomorskie Mecze Matematyczne, Wydział MFiL UG, pokazy, 28.04.2016
- *Spektroskopia molekularna i jej rola w biotechnologii oraz medycynie*; zajęcia w ramach „Cykliczne Seminaria Naukowe grupy Farm-Fiz-Chem”, Wydział MFiL UG, wykład na zaproszenie, 12.02.2016
- *Świat w sali nano widziany w mikroskopie*; zajęcia dla młodzieży, Spotkania z fizyką, Wydział MFiL UG, wykład, 27.04.2017
- *Fluorescencja i metody jej wzmocnienia oraz Zastosowania mikroskopii elektronowej*; zajęcia w ramach projektu „Nowe Kompetencje - Nowe Perspektywy” dla uczniów klas 1 i 2 Zespołu Szkół nr 1 im. Gen. Stefana Roweckiego „Grota” w Zambrowie, Wydział MFiL UG, zajęcia laboratoryjne, 13.06.2017
- *Czy tonik do picia i cukierki mogą świecić*; wykład dla Każdego w Centrum Nauki Eksperyment, Gdynia, Noc naukowców, wykład na zaproszenie, 29.09.2017
- *Mikroskopia Fluorescencyjna*; zajęcia dla uczniów V LO im. Jana Pawła II z Torunia, Wydział MFiL UG, wykład, 26.10.2017
- *Mikroskopia Fluorescencyjna*; pracownia dla szkół z gminy Sztum, Wydział MFiL UG, zajęcia laboratoryjne, 24.11.2017

- *Mikroskop Fluorescencyjny, Zjawisko fluorescencji i metody jej wzmacniania*; zajęcia dla uczniów SP nr 39 im. Wojska Polskiego w Gdańsku, Wydział MFiL UG, wykłady, 07.12.2017, 08.12.2017
- *Mikroskop na Nobla*; zajęcia dla uczniów Zespół Szkół w Tujsku, Wydział MFiL UG, ćwiczenia laboratoryjne z elementami wykładu - 08.02.2019
- *Podstawy mikroskopii optycznej*; Katedra i Zakład Farmacji Stosowanej, Gdański Uniwersytet Medyczny, wykład na zaproszenie, 27.03.2019
- *Mikroskopia*; zajęcia dla uczniów Gimnazjum, „Zdolni z Pomorza”, Wydział MFiL UG, wykład i ćwiczenia laboratoryjne, 25.05.2019
- *Mikroskopia optyczna, elektronowa i spektroskopia UV-Vis w laboratorium kryminalnym – przykłady zastosowań*; Wydział MFiL UG, wykład, 09-13.09.2019
- *Zastosowania mikroskopii w kryminalistyce, Obserwacja luminescencji związków organicznych*; Zdolni z Pomorza, Wydział MFiL UG, ćwiczenia do wykładu oraz warsztaty, 10–11.09.2019
- *Ślady kryminalistyczne i ich ujawnianie*; Zdolni z Pomorza, Wydział MFiL UG, ćwiczenia z kryminalistyki, ze współpracy z wydziałem Chemii, 23.11.2019
- *Mikroskop optyczny i elektronowy*; zajęcia dla uczniów V LO w Toruniu, Wydział MFiL UG, laboratoria, 13.02.2020
- *Luminescencja na miejscu zbrodni*; Zdolni z Pomorza, wykład on-line, 21-25.09.2020
- *Co świeci w laboratorium spektroskopii?*; Zdolni z Pomorza, laboratoria on-line, 21–25.09.2020
- *Podróż po świecie w skali nano*; Wydział Chemii UG, wykład na zaproszenie, 01.2021
- *Kółko Olimpijskie z Fizyki* dla uczniów szkół średnich w ramach programu Zdolni z Pomorza, Wydział MFiL UG, IV – VI 2021, II – V 2022
- *Luminescencja w kryminalistyce*; zajęcia dla uczniów Ogólnokształcącego Liceum Programów Indywidualnych z okazji Dnia Nauczyciela, Wydział MFiL UG, wykład, X 2021
- *Współczynnik załamania światła w zajęciach laboratoryjnych*; zajęcia dla uczniów LO, Wydział MFiL UG, zajęcia laboratoryjne, 05.03.2022
- *Po nitce do kłębka: światło dla detektywów*; zajęcia dla uczniów LO, Wydział MFiL UG, zajęcia laboratoryjne, 26.03.2022
- *Kuferek różności fizycznych*; zajęcia dla uczniów szkół podstawowych, Wydział MFiL UG, zajęcia laboratoryjne, 02.04.2022
- *Mikroskopia, ogniwa wodorowe, fotowoltaika*; zajęcia dla uczniów ALO z Gdyni, Wydział MFiL UG, wykład – 23.05.2022, laboratoria – 27.05.2022
- *Zagadki i łamigłówki w laboratorium spektroskopii oraz Mikroskopia i spektroskopia w kryminalistyce*; zajęcia dla uczniów szkół podstawowych i ponadpodstawowych, Zdolni z Pomorza, Wydział MFiL UG, wykłady, 19 – 28.09.2022

Opieka naukowa

prace doktorskie:

- Promotor pomocniczy w przewodzie Pani Anety Lewkowicz

Tytuł rozprawy: *Spectroscopic properties of hybrid materials doped with organic dyes*

Stopień naukowy: doktora nauk fizycznych w zakresie Fizyki

Obrona: 12.03.2015, rozprawa wyróżniona

- Promotor pomocniczy w przewodzie Pani Michaliny Walas
Tytuł rozprawy: *Wytwarzanie, struktura i właściwości luminescencyjne tlenkowych szkielek i szkło-ceramik tellurowych domieszkowanych jonami ziem rzadkich*
Stopień naukowy: doktora nauk fizycznych w dyscyplinie Nauki fizyczne
Obrona: 04.12.2020, rozprawa wyróżniona
- Promotor pomocniczy w przewodzie Pani Elżbiety Adamskiej
Tytuł rozprawy: *Synthesis, study of the structure, and selected spectroscopic properties of new modified core-shell nanomaterials*
Stopień naukowy: doktora nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie Nauki chemiczne
Obrona: 28.09.2022, rozprawa wyróżniona
- Promotor pomocniczy w przewodzie Pani Agnieszki Schlichtholz
Szkoła Doktorska UG, 2020

prace magisterskie

- Promotor pracy Pani Ady Mendel
Tytuł: *Właściwości spektroskopowe barwników fluorescencyjnych w materiałach hybrydowych domieszkowanych nanocząstkami srebra; 2016*
- Promotor pracy Pani Aleksandry Dziubek
Tytuł: *Czuła detekcja indywiduów czynnych biologicznie na platformach plazmonicznych; 2016*
- Promotor pracy Pani Adrianny Kocińskiej
Tytuł: *Detekcja Walrubicyny na platformach plazmonicznych; 2017*
- Promotor pracy Pani Urszuli Łozowskiej
Tytuł: *Fluorescencyjne badanie konformacyjne białek w układach o kontrolowanym stopniu uporządkowania; 2017*
- Promotor pracy Pani Adrianny Józefoskiej
Tytuł: *Własności spektroskopowe Walrubicyny; 2018*
- Promotor pracy Pani Karoliny Jankowska
Tytuł: *Badanie procesu agregacji Nile Red – czułej sondy fluorescencyjnej w roztworach; 2018*
- Promotor pracy Pana Jakuba Knitera
Tytuł: *Zastosowanie zjawiska bezpromienistego transferu elektronowej energii wzbudzenia do badania aktywności enzymu MMP-9; 2020*
- Promotor pracy Pani Natalii Jankowskiej
Tytuł: *Bezpromienisty transfer elektronowej energii wzbudzenia w układach donor-akceptor dyfuzyjnie umieszczonych w MCM-41; 2020*

prace licencjackie

- Promotor pracy Pani Adrianny Józefoskiej

Tytuł: *Własności spektroskopowe leków*; 2016

- Promotor pracy Pana Jakuba Knitera
Tytuł: *Detekcja enzymu MMP9 na platformach plazmonicznych*, 2018
- Promotor pracy Pani Natalii Kulwikowskiej
Tytuł: *Zastosowanie Mikroskopu Fluorescencyjnego OLYMPUS IX73 do wizualizacji wybranych próbek*; 2018
- Promotor pracy Pani Natalii Jankowskiej
Tytuł: *Wyznaczenie aktywności enzymu MMP-9 w układzie donor – peptyd – akceptor*; 2018
- Promotor pracy Pani Patrycji Bielskiej
Tytuł: *Badanie zjawiska absorpcji molekuł o znaczeniu biologicznym i medycznym w postaci cienkich warstw*; 2018
- Promotor pracy Pani Katarzyny Zadrzyńskiej
Tytuł: *Zastosowanie mikroskopii elektronowej do badania próbek biologicznych i wyrobów medycznych*; 2020

Projekty dydaktyczne:

- Projekt Fundacji Inicjatyw Dydaktycznych Uniwersytetu Gdańskiego nr 500/5200-S650-17
Tytuł: Wprowadzenie studentów Kryminalistyki do nowoczesnych metod badawczych z zakresu nauk ścisłych
Okres realizacji: 2017, projekt zrealizowany
Pełniona funkcja: Kierownik projektu
W ramach grantu powstało 14 instrukcji do ćwiczeń dla studentów Kryminologii, specjalność Kryminalistyka.
- Projekt Fundacji Inicjatyw Dydaktycznych Uniwersytetu Gdańskiego nr 500-K204-S650-20
Tytuł: Nowoczesne metody akustyczne w laboratorium dydaktycznym
Okres realizacji: 2020, projekt zrealizowany
Pełniona funkcja: Kierownik projektu
W ramach grantu powstały 4 instrukcje do ćwiczeń z akustyki dla studentów kierunku Fizyka Medyczna oraz kierunku Kryminalistyka.

7. Oprócz kwestii wymienionych w pkt. 1 – 6, wnioskodawca może podać inne informacje, ważne z jego punktu widzenia, dotyczące jego kariery zawodowej.

W 2007 roku obroniłam, napisaną pod kierunkiem prof. dr hab. Piotra Bojarskiego, pracę doktorską p.t. „Migracja elektronowej energii wzbudzenia w jednoosiowo zorientowanych polimerach”. W pracy doktorskiej przedstawiłam prawidłowy opis zjawiska przekazu energii w układzie jednoskładnikowym w uporządkowanych polimerach. Innym ważnym osiągnięciem, które przedstawiłam w pracy doktorskiej, była opracowana przez mnie precyzyjna metoda wyznaczania kąta między kierunkami elektronowych momentów przejść wydłużonych fluoroforów.

W 2010 roku – po powrocie do kraju po półtora rocznym stażu naukowym w laboratorium prof. A. Douhala na University of Castilla La Mancha – wygrałam konkurs na stanowisko adiunkta naukowo-dydaktycznego w Zakładzie Spektroskopii Molekularnej (obecnie Zakład Biomateriałów i Fizyki Medycznej) w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Gdańskiego.

Od 2010 roku poszerzyłam obszar zainteresowań badawczych o zjawiska m. in. wzmocnienia fluorescencji molekuł za pomocą platform plazmonicznych, oddziaływania molekuł czynnych biologicznie oraz leków z nanomateriałami, agregacji barwników w matrycach hybrydowych.

Plazmoniki, bardzo popularnego obecnie trendu w nauce, dotyczy spora część moich osiągnięć naukowych. Choć prac dotyczących plazmoniki nie włączyłam do habilitacyjnego osiągnięcia naukowego, to jednak uważam je za bardzo ważne z punktu widzenia badań nad sposobami wzmocnienia sygnałów emisji różnych fluoroforów. Wiele interesujących aplikacyjnie fluoroforów ma niestety umiarkowaną lub niezbyt wysoką wydajność kwantową emisji. Z tego powodu, w badaniach układów naturalnych, fluorescencyjny sygnał tła sprawia często duże kłopoty. Innym problemem do rozwiązania z punktu widzenia zastosowań fluoroforów jest fotodegradacja fluoroforów wystawionych na działanie światła wzbudzającego (fotodegradacji ulegają głównie molekuly będące w stanach wzbudzonych) lub pomiar fluorescencji z bardzo cienkich warstw powierzchniowych – bardzo pożądane w biosensingu.

W tych kontekstach moje badania dotyczyły głównie wzmocnień sygnału fluorescencji na platformach plazmonicznych, które tworzone były przez odpowiednie zdeponowanie nanocząstek srebra, złota lub nanostruktur typu rdzeń-powłoka (Ag@SiO_2) na bardzo cienkich (o grubości kilkunastu do kilkudziesięciu nm), srebrnych lub złotych lustrach. Jedną z metod deponowania nanocząsteczek na lustro jest bezpośrednio nałożenie roztworu koloidu metalu na lustro i odparowanie rozpuszczalnika inną – eutektyczny wzrost nanostruktur na szklanych podkładach.

W publikacjach [**14,22,23,28,29,32,35,41** w załączniku 4A (wykaz prac po uzyskaniu stopnia doktora)] zostały przedstawione wyniki badań nad otrzymywaniem platform plazmonicznych oraz wyniki zastosowania otrzymanych platform do czułych pomiarów fluorescencyjnych. Zwiększenie czułości pomiarów fluorescencji pozwala na zwiększenie czułości detekcji związków o znaczeniu biologicznym i medycznym, np. leków onkologicznych, badanie aktywności enzymów a także, badanie procesów międzymolekularnych w zachodzących w warstwach powierzchniowych z udziałem fluoroforów i plazmonów powierzchniowych prowadzące np. do zwiększenia wydajności emisji nowych materiałów nieorganicznych/hybrydowych stosowanych do produkcji źródeł światła.

Niektóre z zaprojektowanych przeze mnie platform plazmonicznych wzmocniły sygnał fluorescencji badanych molekuł nawet 50 razy a dodatkowo – dzięki wykorzystaniu w nich nanostruktur typu rdzeń-powłoka Ag@SiO_2 – wyeliminowano niekorzystne zjawisko utleniania nanocząstek srebra, co wydłużyło czas przydatności platform plazmonicznych.

Zamierzam połączyć te badania z badaniami wykorzystania transferu energii wzbudzenia w biosensingu. Choć uzyskiwane przeze mnie jakościowe wyniki połączenia tych dwóch nurtów badań są obiecujące, to opracowanie użytecznego modelu wzmocnionego plazmonowo transferu energii wymaga jeszcze pokonania kilku trudności.

Od początku pracy na Uniwersytecie Gdańskim współpracuję z naukowcami z innych ośrodków badawczych w kraju i za granicą:

- prof. Ignacy Gryczyński, prof. Rafał Fudała
Department of Microbiology, Immunology and Genetics,
University of North Texas Health Science Center, USA
współpraca dotycząca FRET, badania aktywności enzymów, plazmoniki [1, 2, 9, 10,19, 20, 21, 22, 23, 26, 29, 33, 35, 36 w załączniku 4A (wykaz wszystkich prac po uzyskaniu stopnia doktora)]
- prof. Sabato d’Auria
Institute of Food Sciences, National Research Council, Włochy
współpraca dotycząca wykrywania toksyn w oparciu o technikę wzmocnienia sygnałów na powierzchniach plazmonicznych oraz zwiększenia zasięgu procesu FRET [6,14 w załączniku 4A (wykaz wszystkich prac po uzyskaniu stopnia doktora)]
- prof. Leszek Kułak
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska
współpraca dotycząca zastosowania symulacji Monte-Carlo do badań zjawiska transferu elektromagnetycznej energii wzbudzenia [1, 2, 5, 6, 9, 12, 17, 18, 20, 33, 39, 43, 45 w załączniku 4A (wykaz wszystkich prac po uzyskaniu stopnia doktora)]
- dr hab. Barbara Kościelska, prof. PG, dr hab. inż. Jakub Karczewski, dr Marcin Łapiński
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska
współpraca dotycząca badań nad nowymi materiałami do badań plazmonicznych oraz własności szkieł i ceramiek domieszkowanych jonami ziem rzadkich [21, 24, 25, 30, 31, 32, 37, 38, 42, 44, 46, 47 w załączniku 4A (wykaz wszystkich po uzyskaniu stopnia doktora)]
- prof. dr hab. Tomasz Martyński
Wydział Inżynierii Materiałowej i Fizyki Technicznej, Politechnika Poznańska,
współpraca dotycząca badania własności pochodnych perylenu w polimerach i warstwach Langmuir-Blodgett [27, 34 w załączniku 4A; (wykaz wszystkich prac po uzyskaniu stopnia doktora)]
- prof. dr hab. Wiesław Wiczek, dr hab. Beata Grobelna, prof. UG, prof. dr hab. inż. Tadeusz Ossowski,
dr hab. Paweł Niedziałkowski,
Wydział Chemii, Uniwersytet Gdański,
współpraca dotycząca syntezy materiałów do badań dotyczących plazmoniki, transferu energii oraz matryc porowatych [5, 7-12, 15-18, 20, 22, 23, 26, 29, 33, 35, 36, 39, 41, 45 w załączniku 4A (wykaz wszystkich prac po uzyskaniu stopnia doktora)]

Poniżej zostały zaprezentowane szczegółowy wykaz realizowanych projektów badawczych innych niż w pkt II.9 załącznika 4A, wykaz otrzymanych nagród i stypendiów naukowych, w tym wynikających z realizacji prac badawczych i dydaktycznych oraz wykaz szkoleń, w których brałam udział (część z tych danych została wymieniona w opisie powyżej).

Projekty

1. Projekt NCN MINIATURA1 nr 2017/01/X/ST4/00542
Tytuł: *Stężeniowa charakterystyka leku antynowotworowego – Walrubicyny*
Okres realizacji: 04.10.2017 – 03.10.2018, projekt zrealizowany

Kwota dofinansowania: 40 700 PLN

Pełniona funkcja: kierownik zadania

2. Program małych grantów – UGrants realizowany w Uniwersytecie Gdańskim w ramach Inicjatywy Doskonałości Uczelnia Badawcza, konkurs UGrants-first nr 533-K000-GF10-21
Tytuł: *Nowe źródła światła białego w nanoskali na strukturach rdzeń otoczka*
Okres realizacji: 01.01.2021 – 15.12.2021, projekt zrealizowany
Pełniona funkcja: kierownik projektu
3. Grant na Badania Własne realizowany w Uniwersytecie Gdańskim nr BW-538-5200-0634-11
Tytuł: *Spektroskopia luminescencyjna lwabradyny i produktów jej metabolizmu*
Okres realizacji: 01.01.2011 – 31.12.2011, projekt zrealizowany
Pełniona funkcja: kierownik projektu
4. Grant na Badania Własne realizowany w Uniwersytecie Gdańskim nr BW-538-5200-0980-12
Tytuł: *Metoda wyznaczania stężeń lokalnych w porowatych materiałach hybrydowych*
Okres realizacji: 01.01.2012 – 31.12.2012, projekt zrealizowany
Pełniona funkcja: kierownik projektu

Nagrody i stypendia naukowe, w tym wynikające z realizacji prac badawczych i dydaktycznych

Przed uzyskaniem stopnia doktora (lata: 2001 – 2006):

1. Zespołowa Nagroda Rektora stopnia pierwszego za cykl publikacji dotyczących własności fotofizycznych pochodnych di-metyloaniliny w roztworach i polimerach oraz procesu transportu energii w polimerach, 2004

Po uzyskaniu stopnia doktora (lata: 2007 – 2023):

1. Stypendium naukowe Marii Skłodowskiej-Curie w ramach 7 Programu Ramowego Unii Europejskiej, Departamento de Química Física, Universidad de Castilla-La Mancha, Toledo, Hiszpania, 2008 – 2009
2. Medal Komisji Edukacji Narodowej, legitymacja nr 168727, 2019
3. Zespołowa Nagroda Rektora stopnia trzeciego za cykl prac z fizyki molekularnej, 2007
4. Indywidualna Nagroda Rektora stopnia drugiego za cykl sześciu publikacji w renomowanych czasopismach naukowych posiadających wysoki współczynnik wpływu Impact Factor (IF), notowanych w bazie Journal Citation Reports (JCR), 2018
5. Indywidualna Nagroda Rektora stopnia drugiego za całokształt osiągnięć naukowych i dydaktycznych, 2023
6. Stypendium dla młodych doktorów w ramach projektu *Kształcimy najlepszych – kompleksowy program rozwoju doktorantów, młodych doktorów i akademickiej kadry dydaktycznej Uniwersytetu Gdańskiego* realizowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, 2011

Wykaz szkoleń

1. Szkolenie z nowoczesnych metod eksperymentalnych spektroskopii ramanowskiej, 2010
2. Szkolenie z podstaw programowania w LabView, 2010
3. Szkolenie z przetwarzania obrazu w LabView, 2010
4. Szkolenie z ochrony radiologicznej oraz postępowania ze źródłami jonizującymi w medycynie, przemyśle i laboratorium, 2013
5. Seminarium Spectro-Lab: *Techniki spektroskopii molekularnej: nowe idee, zaawansowane rozwiązania, nowoczesna aparatura badawcza, wymiana doświadczeń*, Warszawa, 2017
6. Szkolenie Instytutu Ekspertyz Sądowych im. Prof. dra Jana Sehna w Krakowie: *Ślady kryminalistyczne i ich znaczenie w postępowaniu przygotowawczym*, Kraków, 2017
7. Szkolenie z nowoczesnych metod laboratoryjnych dla nauczycieli fizyki, PZS nr 2 w Wejherowie 2019
8. Szkolenie IT z tworzenia treści e-learningowych, 2021
9. VIII Ogólnopolski Kongres Tutoringu, Wrocław, Collegium Wratislaviense, 2021
10. Szkolenie: *Praca ze studentami z trudnościami natury psychicznej w ramach projektu: Dostępny UG – kompleksowy program likwidacji barier w dostępie do kształcenia dla osób z niepełnosprawnościami*, 2021
11. Szkolenie w University of North Texas, Health Science Center, Fort Worth
Organizatorem merytorycznym szkolenia po stronie amerykańskiej był Prof. Rafal Fudala, dyrektor laboratorium badawczego leków. Szkolenie obejmowało najnowsze techniki syntezy i zastosowań układów micelarnych do transportu leków antynowotworowych w organizmach, 13-21.06.2022 r. (Erasmus +; KA107)

.....
(podpis wnioskodawcy)